

03500.017112



IPW

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:	)	
	:	Examiner: Ling X. Xu
KAZUHIKO FUKUTANI ET AL.	)	
	:	Group Art Unit: 1775
Application No.: 10/653,978	)	
	:	
Filed: September 4, 2003	)	
	:	
For: POROUS MATERIAL AND	)	
PRODUCTION PROCESS	:	
THEREOF	)	September 10, 2004

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS

Sir:

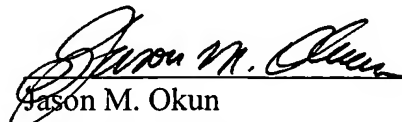
In support of Applicants' claim for priority under 35 U.S.C. § 119, enclosed are two certified copies of the following Japanese priority applications:

<u>Application No.</u>	<u>Date Filed</u>
2002-073111	March 15, 2002
2002-363164	December 13, 2002



Applicants' undersigned attorney may be reached in our New York office by telephone at (212) 218-2100. All correspondence should be directed to our address given below.

Respectfully submitted,

  
\_\_\_\_\_  
Jason M. Okun  
Attorney for Applicants  
Registration No. 48,512

FITZPATRICK, CELLA, HARPER & SCINTO  
30 Rockefeller Plaza  
New York, New York 10112-3800  
Facsimile: (212) 218-2200

NY\_MAIN 451521v1



日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年12月13日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-363164

ST.10/C ]:

[JP2002-363164]

出 願 人

Applicant(s):

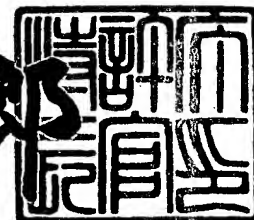
キヤノン株式会社

CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT

2003年 4月 4日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田 信一郎



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2003-3023412



【書類名】 特許願

【整理番号】 226574

【提出日】 平成14年12月13日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 D01F 1/00

【発明の名称】 多孔質体及びその製造方法

【請求項の数】 44

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

【氏名】 福谷 和彦

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

【氏名】 田 透

【特許出願人】

【識別番号】 000001007

【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代表者】 御手洗 富士夫

【代理人】

【識別番号】 100069017

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡辺 徳廣

【電話番号】 03-3918-6686

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002- 73111

【出願日】 平成14年 3月15日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 015417



【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9703886

【プルーフの要否】 要



【書類名】 明細書

【発明の名称】 多孔質体及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 柱状形状の細孔とそれを取り囲む領域を有する多孔質体であって、該細孔の平均孔径が 2 0 n m 以下であり、且つ該細孔同士の平均間隔が 3 0 n m 以下であることを特徴とする多孔質体。

【請求項 2】 前記領域は、第 1 の材料を含んでいてもよい第 2 の材料を主成分とする領域であって、前記第 1 の材料がアルミニウムで、第 2 の材料がシリコン、ゲルマニウムまたはシリコンとゲルマニウムである請求項 1 記載の多孔質体。

【請求項 3】 柱状形状の細孔とそれを取り囲むシリコン領域を有するシリコン多孔質体であって、該細孔の平均孔径が 2 0 n m 以下であり、且つ該細孔同士の平均間隔が 3 0 n m 以下であることを特徴とする請求項 1 記載の多孔質体。

【請求項 4】 柱状形状の細孔とシリコンを主成分とするシリコン領域を有する膜状のシリコン多孔質体であって、前記細孔が膜面に対して垂直またはほぼ垂直に設けられ、細孔の平均孔径が 2 0 n m 以下で、平均間隔が 3 0 n m 以下で、細孔の長さとの比であるアスペクト比（長さ／孔径）が 0. 1 ～ 1 0 0 0 であり、かつ前記細孔が前記シリコンを主成分とするシリコン領域で隔てられている請求項 3 記載の多孔質体。

【請求項 5】 前記細孔の平均孔径が 1 ～ 1 5 n m であり、かつ細孔の平均間隔が 5 ～ 2 0 n m である請求項 3 または 4 記載の多孔質体。

【請求項 6】 前記シリコン領域がシリコンを 8 0 a t o m i c % 以上含有する請求項 3 乃至 5 のいずれかの項に記載の多孔質体。

【請求項 7】 前記シリコン領域が少なくともシリコンとアルミニウムを含有する請求項 3 乃至 6 のいずれかの項に記載の多孔質体。

【請求項 8】 前記シリコンが非晶質シリコンである請求項 3 乃至 7 のいずれかの項に記載の多孔質体。

【請求項 9】 柱状形状の細孔とそれを取り囲むゲルマニウム領域を有するゲルマニウム多孔質体であって、該細孔の平均孔径が 2 0 n m 以下であり、且つ



該細孔同士の平均間隔が 3 0 n m 以下であることを特徴とする請求項 1 記載の多孔質体。

【請求項 1 0】 柱状形状の細孔とゲルマニウムを主成分とするゲルマニウム領域を有する膜状のゲルマニウム多孔質体であって、前記細孔が膜面に対して垂直またはほぼ垂直に設けられ、細孔の平均孔径が 2 0 n m 以下で、平均間隔が 3 0 n m 以下で、細孔の長さとの比であるアスペクト比（長さ／孔径）が 0 . 1 ～ 1 0 0 0 0 であり、かつ前記細孔が前記ゲルマニウムを主成分とするゲルマニウム領域で隔てられている請求項 9 記載の多孔質体。

【請求項 1 1】 前記細孔の平均孔径が 1 ～ 1 5 n m であり、かつ細孔の平均間隔が 5 ～ 2 0 n m である請求項 9 または 1 0 記載の多孔質体。

【請求項 1 2】 前記ゲルマニウム領域がゲルマニウムを 8 0 a t o m i c % 以上含有する請求項 9 乃至 1 1 のいずれかの項に記載の多孔質体。

【請求項 1 3】 前記ゲルマニウム領域が少なくともゲルマニウムとアルミニウムを含有する請求項 9 乃至 1 2 のいずれかの項に記載の多孔質体。

【請求項 1 4】 前記ゲルマニウムが非晶質ゲルマニウムである請求項 9 乃至 1 3 のいずれかの項に記載の多孔質体。

【請求項 1 5】 柱状形状の細孔とそれを取り囲むシリコンゲルマニウム領域を有するシリコンゲルマニウム多孔質体であって、該細孔の平均孔径が 2 0 n m 以下であり、且つ該細孔同士の平均間隔が 3 0 n m 以下であることを特徴とする請求項 1 記載の多孔質体。

【請求項 1 6】 柱状形状の細孔とシリコンゲルマニウムを主成分とするシリコンゲルマニウム領域を有する膜状の多孔質体であって、前記細孔が膜面に対して垂直またはほぼ垂直に設けられ、細孔の平均孔径が 2 0 n m 以下で、平均間隔が 3 0 n m 以下で、細孔の長さとの比であるアスペクト比（長さ／孔径）が 0 . 1 ～ 1 0 0 0 0 であり、かつ前記細孔が前記シリコンゲルマニウムを主成分とするシリコンゲルマニウム領域で隔てられている請求項 1 5 記載の多孔質体。

【請求項 1 7】 前記細孔の平均孔径が 1 ～ 1 5 n m であり、かつ細孔の平均間隔が 5 ～ 2 0 n m である請求項 1 5 または 1 6 記載の多孔質体。



【請求項 1 8】 前記シリコンゲルマニウム領域がシリコンとゲルマニウムの総量を 8 0 a t o m i c % 以上含有する請求項 1 5 乃至 1 7 のいずれかの項に記載の多孔質体。

【請求項 1 9】 前記シリコンゲルマニウム領域のシリコン (S i) とゲルマニウム (G e) の組成の割合を  $S i_x G e_{1-x}$  としたとき、 $0 < x < 1$  の範囲であることを特徴とする請求項 1 5 乃至 1 8 のいずれかの項に記載の多孔質体。

【請求項 2 0】 前記シリコンゲルマニウムが非晶質シリコンゲルマニウムである請求項 1 5 乃至 1 9 のいずれかの項に記載の多孔質体。

【請求項 2 1】 第 1 の材料と第 2 の材料を含み構成される構造体であって、該第 1 の材料を含み構成される柱状の部材が、該第 2 の材料を含み構成される領域に取り囲まれており、且つ該構造体には該第 2 の材料が、該第 1 の材料と第 2 の材料の全量に対して 2 0 a t o m i c % 以上 7 0 a t o m i c % 以下の割合で含まれている該構造体を用意する工程、及び該構造体から該柱状の部材を除去する工程を有することを特徴とする多孔質体の製造方法。

【請求項 2 2】 前記第 1 の材料がアルミニウムで、第 2 の材料がシリコン、ゲルマニウムまたはシリコンとゲルマニウムである請求項 2 1 記載の多孔質体の製造方法。

【請求項 2 3】 アルミニウムとシリコンを含み構成される構造体であって、アルミニウムを含む柱状の部材と該柱状の部材を取り囲むシリコン領域とを有し、アルミニウムとシリコンの全量に対してシリコンを 2 0 ~ 7 0 a t o m i c % の割合で含有するアルミニウムシリコン構造体を用意する工程、及び該アルミニウムシリコン構造体から該アルミニウムを含む柱状の部材を除去する工程を有することを特徴とする請求項 2 1 記載の多孔質体の製造方法。

【請求項 2 4】 (a) アルミニウムとシリコンを用意する工程、(b) 該アルミニウムとシリコンを非平衡状態で物質を形成する成膜法を用いて、アルミニウムを含む柱状の部材と該柱状の部材を取り囲むシリコン領域とを有し、アルミニウムとシリコンの全量に対してシリコンを 2 0 ~ 7 0 a t o m i c % の割合で含有するアルミニウムシリコン構造体を形成する工程、及び (c) 該アルミニウムシリコン構造体のアルミニウムをエッチングし、細孔を形成する工程を有す



る請求項 2 3 記載の多孔質体の製造方法。

【請求項 2 5】 前記エッチングが酸あるいはアルカリを用いたウエットエッチングである請求項 2 4 記載の多孔質体の製造方法。

【請求項 2 6】 (a) アルミニウムとシリコンを用意する工程、(b) 該アルミニウムとシリコンを非平衡状態で物質を形成する成膜法を用いて、アルミニウムを含む柱状の部材と該柱状の部材を取り囲むシリコン領域とを有し、アルミニウムとシリコンの全量に対してシリコンを 2 0 ~ 7 0 a t o m i c % の割合で含有するアルミニウムシリコン構造体を形成する工程、(c) 該アルミニウムシリコン構造体のアルミニウムをエッチングし、細孔を形成する工程、及び (d) 該細孔の孔径を広げる工程を有する請求項 2 3 記載の多孔質体の製造方法。

【請求項 2 7】 前記細孔を広げる工程が酸あるいはアルカリを用いたウエットエッチングである請求項 2 6 記載の多孔質体の製造方法。

【請求項 2 8】 前記非平衡状態で物質を形成する成膜法がスパッタリング法である請求項 2 4 または 2 6 に記載の多孔質体の製造方法。

【請求項 2 9】 アルミニウムとゲルマニウムを含み構成される構造体であって、アルミニウムを含む柱状の部材と該柱状の部材を取り囲むゲルマニウム領域とを有し、アルミニウムとゲルマニウムの全量に対してゲルマニウムを 2 0 ~ 7 0 a t o m i c % の割合で含有するアルミニウムゲルマニウム構造体を用意する工程、及び該アルミニウムゲルマニウム構造体から該アルミニウムを含む柱状の部材を除去する工程を有することを特徴とする請求項 2 1 記載の多孔質体の製造方法。

【請求項 3 0】 (a) アルミニウムとゲルマニウムを用意する工程、(b) 該アルミニウムとゲルマニウムを非平衡状態で物質を形成する成膜法を用いて、アルミニウムを含む柱状の部材と該柱状の部材を取り囲むゲルマニウム領域とを有し、アルミニウムとゲルマニウムの全量に対してゲルマニウムを 2 0 ~ 7 0 a t o m i c % の割合で含有するアルミニウムゲルマニウム構造体を形成する工程、及び (c) 該アルミニウムゲルマニウム構造体のアルミニウムをエッチングし、細孔を形成する工程を有する請求項 2 9 記載の多孔質体の製造方法。

【請求項 3 1】 前記エッチングが酸あるいはアルカリを用いたウエットエ



ッチングである請求項 3 0 記載の多孔質体の製造方法。

【請求項 3 2】 (a) アルミニウムとゲルマニウムを用意する工程、(b) 該アルミニウムとゲルマニウムを非平衡状態で物質を形成する成膜法を用いて、アルミニウムを含む柱状の部材と該柱状の部材を取り囲むゲルマニウム領域とを有し、アルミニウムとゲルマニウムの全量に対してゲルマニウムを 2 0 ~ 7 0 a t o m i c % の割合で含有するアルミニウムゲルマニウム構造体を形成する工程、(c) 該アルミニウムゲルマニウム構造体のアルミニウムをエッチングし、細孔を形成する工程、及び(d) 該細孔の孔径を広げる工程を有する請求項 2 9 記載の多孔質体の製造方法。

【請求項 3 3】 前記細孔を広げる工程が酸あるいはアルカリを用いたウエットエッチングである請求項 3 2 記載の多孔質体の製造方法。

【請求項 3 4】 前記非平衡状態で物質を形成する成膜法がスパッタリング法である請求項 2 9 または 3 2 に記載の多孔質体の製造方法。

【請求項 3 5】 アルミニウムとシリコンとゲルマニウムを含み構成される構造体であって、アルミニウムを含む柱状の部材と該柱状の部材を取り囲むシリコンゲルマニウム領域とを有し、アルミニウムとシリコンとゲルマニウムの全量に対してシリコンとゲルマニウムの総量を 2 0 ~ 7 0 a t o m i c % の割合で含有するアルミニウムシリコンゲルマニウム構造体を用意する工程、及び該アルミニウムシリコンゲルマニウム構造体から該アルミニウムを含む柱状の部材を除去する工程を有することを特徴とする請求項 2 1 記載の多孔質体の製造方法。

【請求項 3 6】 (a) アルミニウムとシリコンとゲルマニウムを用意する工程、(b) 該アルミニウムとシリコンとゲルマニウムを非平衡状態で物質を形成する成膜法を用いて、アルミニウムを含む柱状の部材と該柱状の部材を取り囲むシリコンゲルマニウム領域とを有し、アルミニウムとシリコンとゲルマニウムの全量に対してシリコンとゲルマニウムの総量を 2 0 ~ 7 0 a t o m i c % の割合で含有するアルミニウムシリコンゲルマニウム構造体を形成する工程、及び(c) 該アルミニウムシリコンゲルマニウム構造体のアルミニウムをエッチングし、細孔を形成する工程を有する請求項 3 5 記載の多孔質体の製造方法。

【請求項 3 7】 前記エッチングが酸あるいはアルカリを用いたウエットエ



ツチングである請求項 3 6 記載の多孔質体の製造方法。

【請求項 3 8】 (a) アルミニウムとシリコンとゲルマニウムを用意する工程、(b) 該アルミニウムとシリコンとゲルマニウムを非平衡状態で物質を形成する成膜法を用いて、アルミニウムを含む柱状の部材と該柱状の部材を取り囲むシリコンゲルマニウム領域とを有し、アルミニウムとシリコンとゲルマニウムの全量に対してシリコンとゲルマニウムの総量を 2 0 ~ 7 0 a t o m i c % の割合で含有するアルミニウムシリコンゲルマニウム構造体を形成する工程、及び(c) 該アルミニウムシリコンゲルマニウム構造体のアルミニウムをエッチングし、細孔を形成する工程、及び(d) 該細孔の孔径を広げる工程を有する請求項 3 5 記載の多孔質体の製造方法。

【請求項 3 9】 前記細孔を広げる工程が酸あるいはアルカリを用いたウェットエッチングである請求項 3 8 記載の多孔質体の製造方法。

【請求項 4 0】 前記非平衡状態で物質を形成する成膜法がスパッタリング法である請求項 3 5 または 2 8 に記載の多孔質体の製造方法。

【請求項 4 1】 柱状の孔及びそれを取り囲む領域を含み構成され、該領域が非晶質であることを特徴とする多孔質体。

【請求項 4 2】 柱状の孔及びそれを取り囲む領域を含み構成され、該領域にアルミニウムが 1 % 以上 2 0 % 以下含まれていることを特徴とする多孔質体。

【請求項 4 3】 請求項 1、4 1 あるいは 4 2 記載の多孔質体を利用したフィルター。

【請求項 4 4】 請求項 1、4 1 あるいは 4 2 記載の多孔質体を利用したマスク材。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、多孔質体及びその製造方法に関する。

具体的には、本発明は、シリコン多孔質体及びその製造方法に関し、特に平均孔径が 2 0 n m 以下で、平均間隔が 3 0 n m 以下の微細な細孔がシリコンにより互いに分離されており、該細孔が膜面に対して垂直またはほぼ垂直に形成されて



いるシリコン多孔質体及びその製造方法に関する。

【0002】

また、本発明は、ゲルマニウム多孔質体及びその製造方法に関し、特に平均孔径が20nm以下で、平均間隔が30nm以下の微細な細孔がゲルマニウムにより互いに分離されており、該細孔が膜面に対して垂直またはほぼ垂直に形成されているゲルマニウム多孔質体及びその製造方法に関する。

【0003】

また、本発明は、シリコンゲルマニウム多孔質体及びその製造方法に関し、特に平均孔径が20nm以下で、平均間隔が30nm以下の微細な細孔がシリコンゲルマニウムにより互いに分離されており、該細孔が膜面に対して垂直またはほぼ垂直に形成されているシリコンゲルマニウム多孔質体及びその製造方法に関する。

【0004】

【従来の技術】

金属及び半導体の薄膜、細線、ドットなどでは、ある特徴的な長さより小さなサイズにおいて、電子の動きが閉じ込められることにより、特異な電氣的、光学的、化学的特性を示すことがある。このような観点から、機能性材料として、数十nmより微細なサイズ（幅や厚さなど）をもつ構造を有する材料（以降、「ナノ構造体」）への関心が高まっている。

【0005】

こうしたナノ構造体の作製方法としては、例えば、フォトリソグラフィーをはじめ、電子線露光、X線露光などの微細パターン形成技術をはじめとする半導体加工技術によって直接的にナノ構造体を作製する方法が挙げられる。

【0006】

しかし、この半導体加工技術による直接的なナノ構造体の製造は、歩留まりの悪さや装置のコストが高いなどの問題があり、簡易な手法で再現性よく作製できる手法が望まれている。

【0007】

そこで、このような半導体加工技術によるナノ構造体の作製方法のほかに、自



然に形成される規則的な構造、すなわち自己規則的に形成される構造あるいは自己形成的に作製される構造をベースに、新規なナノ構造体を実現しようとする試みがある。これらの手法は、ベースとして用いる微細構造によっては、従来の方法を上まわる微細で特殊な構造を作製できる可能性があるため、多くの研究が行われはじめている。

#### 【 0 0 0 8 】

このような自己規則的あるいは自己形成的手法として、ナノサイズの細孔を有するナノ構造体を制御よく大面積に形成できる陽極酸化が挙げられる。たとえば、アルミニウムを酸性浴中で陽極酸化することで作製する陽極酸化アルミナが知られている。

#### 【 0 0 0 9 】

まず、アルミニウムの陽極酸化は、アルミニウム板あるいは基板上に形成されたアルミニウム膜を酸性電解質中で陽極酸化すると、多孔質酸化被膜（陽極酸化アルミナ）が形成される（例えば、非特許文献 1 参照。）。

#### 【 0 0 1 0 】

この多孔質酸化被膜の特徴は、直径が数 nm ～ 数百 nm の極めて微細な円柱状細孔（ナノホール）が、数十 nm ～ 数百 nm の間隔（セルサイズ）で平行に配列するという特異的な幾何学的構造を有することにある。この円柱状の細孔は、細孔間隔が数十 nm 以上の場合では、高いアスペクト比を有し、断面の径の一様性にも比較的優れている。この細孔の径及び間隔は、陽極酸化の際の酸の種類、電圧を調整することによりある程度の制御が可能である。具体的には電圧を低下させると細孔の間隔を低減できる。また、陽極酸化被膜の厚さ及び細孔の深さは、陽極酸化の時間を制御することにより、ある程度の制御が可能である。

#### 【 0 0 1 1 】

また、この陽極酸化アルミナの特異的な幾何学構造、あるいは色彩・耐久性に着目した、さまざまな応用が試みられている。益田による解説が詳しいが、以下、応用例を列記する。たとえば、皮膜を剥離してフィルターへの応用がある。さらには、ナノホール内に金属や半導体等を充填する技術や、ナノホールのレプリカ技術を用いることより、着色、磁気記録媒体、EL 発光素子、エレクトロクロ



ミック素子、光学素子、太陽電池、ガスセンサをはじめとするさまざまな応用が試みられている。さらには、量子細線、MIM素子などの量子効果デバイス、ナノホールを化学反応場として用いる分子センサー、など多方面への応用が期待されている（例えば、非特許文献2参照。）。

#### 【0012】

また、このような陽極酸化アルミナの他に、ナノサイズの細孔を有するナノ構造体を作製する方法として、シリコンの陽極化成がある。このシリコンの陽極化成は結晶シリコンあるいは多結晶シリコンをHF（フッ化水素酸）をベースとした水溶液中で陽極化成を行うと多孔質シリコンが形成される（例えば、非特許文献3参照。）。

#### 【0013】

この多孔質シリコンは特定の作製条件下では、表面あるいは内部に1～数10nm程度の微小細孔が無数に存在している。この微小細孔はマクロに見た場合、ほぼ膜面に対して垂直な構造となっているが、その形状や密度は陽極化成の条件によって大きく変化する。

#### 【0014】

このような観点から自己規則的あるいは自己形成的手法、特にアルミニウムの陽極酸化やシリコンの陽極化成の手法は、ナノ構造体を容易に、また大面積のナノ構造体を作製することが可能であることから望ましい。特に、陽極酸化アルミナあるいは陽極化成シリコン（多孔質シリコン）中の微小細孔を、基板に垂直に、かつ、非常に高密度に作製した構造は、量子効果を利用したデバイスへの応用、あるいは超高密度記録媒体を作製する為には重要である。

#### 【0015】

##### 【非特許文献1】

アール シー ファルノウクス、ダブリュー アール リビー&エー ピー  
 ダビッドソン (R.C. Furneaux, W. R. Rigby & A. P. Davidson) 「ネイチャー (Nature)」 Vol. 337、p147、1989年

##### 【非特許文献2】



益田“固体物理”31巻, p493、1996年

【非特許文献3】

デー アール ターナー (D. R. Turner) 「ジャーナル エレクトロケミカル ソサイエティー (J. Electrochem. Soc.)」105巻, p402, 1985年

【0016】

【発明が解決しようとする課題】

ところで本発明者らは、このようなナノ構造体のデバイスへの応用形態の検討の過程において、ナノ構造体として、半導体材料の中に平均孔径20nm以下のサイズのナノホールを高密度に形成することが可能であれば、ナノ構造体のデバイスへの応用範囲をより拡大させることができるとの認識を持つに至った。例えば、半導体材料に高密度の細孔を形成することで、半導体材料の表面積が急増して、半導体表面へのガス等の吸着など対して、材料物性が大きく変化し、それを認識することでガスセンサーなどとして使用することも可能になる。さらには、半導体材料に高密度の細孔（電子とフォノンの平均自由工程と同程度の大きさ：典型的には数から数十nm）を形成すれば、フォノンと電子の相互作用が顕著になり、熱電変換性能指数を増加させることができ、熱発電の性能向上させることができる。また、孔径が20nm以下のナノホールを高密度に形成し、その中に金属や半導体などの電気伝導材料を形成することで単電子メモリ、単電子トランジスタなどの量子効果デバイスに適應できる。

【0017】

しかしながら、アルミニウムの陽極酸化では、平均孔径20nm以下の細孔を高密度に形成することは可能であるが、アルミナ自体が絶縁体であるため、アルミナに電気をほとんど流すことができない。

【0018】

また、シリコンの陽極化成では、マクロ的に見た場合、細孔は膜面に対して垂直に形成されているが、より詳細に観察すると、図25のようにランダムもしくは樹状に細孔61を伸ばした構造となっているため、細孔の形状が一定でなくなり、単電子メモリ、単電子トランジスタなどの量子効果デバイスに適應する際に



不都合が生じる。(M. I. J. Beale、N. G. Chew、M. J. Uren、A. G. Cullis、J. D. Benjamin: Appl. Phys. Lett. 46、86 (1985) 参照)。

#### 【0019】

このような技術的背景により、本発明者らは種々検討を重ねた結果、細孔の平均孔径が20nm以下であり、かつ、細孔の平均間隔が30nm以下であり、該細孔が柱状形状でお互いに独立し、かつ膜面に対して垂直またはほぼ垂直であり、該細孔を隔てる壁材料が半導体材料(シリコン、ゲルマニウム、シリコンとゲルマニウム)からなるナノ多孔質体を形成できる方法を見出し、本発明に至った。

#### 【0020】

即ち本発明の第1の目的は、各種デバイスへの応用範囲をより拡大し得る新規な構成を有するシリコン多孔質体を提供することである。

また、本発明は新規な構造を有するデバイスへの応用範囲をより拡大し得る新規な構成を有するシリコン多孔質体の製造方法を提供することを他の目的とする。

#### 【0021】

本発明の第2の目的は、各種デバイスへの応用範囲をより拡大し得る新規な構成を有するゲルマニウム多孔質体を提供することである。

また、本発明は新規な構造を有するデバイスへの応用範囲をより拡大し得る新規な構成を有するゲルマニウム多孔質体の製造方法を提供することを他の目的とする。

#### 【0022】

本発明の第3の目的は、各種デバイスへの応用範囲をより拡大し得る新規な構成を有するシリコンゲルマニウム多孔質体を提供することである。

また、本発明は新規な構造を有するデバイスへの応用範囲をより拡大し得る新規な構成を有するシリコンゲルマニウム多孔質体の製造方法を提供することを他の目的とする。

#### 【0023】



## 【課題を解決するための手段】

本発明の第 1 の発明の多孔質体は、柱状形状の細孔とそれを取り囲む領域を有する多孔質体であって、該細孔の平均孔径が 2 0 n m 以下であり、且つ該細孔同士の間隔が 3 0 n m 以下であることを特徴とする多孔質体である。

## 【0 0 2 4】

また、本発明の第 2 の発明の多孔質体の製造方法は、第 1 の材料と第 2 の材料を含み構成される構造体であって、該第 1 の材料を含み構成される柱状の部材が、該第 2 の材料を含み構成される領域に取り囲まれており、且つ該構造体には該第 2 の材料が、該第 1 の材料と第 2 の材料の全量に対して 2 0 a t o m i c % 以上 7 0 a t o m i c % 以下の割合で含まれている該構造体を用意する工程、及び該構造体から該柱状の部材を除去する工程を有することを特徴とする多孔質体の製造方法である。

## 【0 0 2 5】

また、本発明に係る多孔質体は、柱状の孔及びそれを取り囲む領域を含み構成され、該領域が非晶質であることを特徴とする。

また、本発明に係る多孔質体は、柱状の孔及びそれを取り囲む領域を含み構成され、該領域にアルミニウムが 1 % 以上 2 0 % 以下含まれていることを特徴とする。

上記した多孔質体を用いて、フィルターやエッチングなどに用いられるマスク材の提供も可能となる。

## 【0 0 2 6】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明に適用できる構造体は、第 1 の材料と第 2 の材料を含み構成される構造体であって、該第 1 の材料を含み構成される柱状の部材が、該第 2 の材料を含み構成される領域に取り囲まれており、且つ該構造体には該第 2 の材料が、該第 1 の材料と第 2 の材料の全量に対して 2 0 a t o m i c % 以上 7 0 a t o m i c % 以下の割合で含まれていることを特徴とする。この構造体から、上記柱状の部材を除去することにより本発明に係る多孔質体を得られる。

## 【0 0 2 7】



上記割合は、構造体を構成する前記第 1 の材料と第 2 の材料の全量に対する前記第 2 の材料の割合のことであり、好ましくは 2 5 a t o m i c % 以上 6 5 a t o m i c % 以下、より好ましくは 3 0 a t o m i c % 以上 6 0 a t o m i c % 以下である。

## 【 0 0 2 8 】

なお、実質的に柱状形状が実現していればよく、例えば柱状部材の成分として第 2 の材料が含まれていてもよいし、前記領域に第 1 の材料（後述するように例えばアルミニウム）が含まれていてもよい。また、上記柱状の部材やその周囲の領域に酸素、アルゴン、窒素、水素などが含まれていてもよい。

## 【 0 0 2 9 】

上記割合は例えば誘導結合型プラズマ発光分析法で定量分析することにより得られる。a t o m i c % を単位として用いているが、w t % を単位として用いる場合には、2 0 a t o m i c % 以上 7 0 A t o m i c % 以下とは、2 0 . 6 5 w t % 以上 7 0 . 8 4 w t % 以下となる（A l の原子量を 2 6 . 9 8 2、S i の原子量を 2 8 . 0 8 6 とし換算している）。

## 【 0 0 3 0 】

第 1 の材料としては、A l や A u などが挙げられる。第 2 の材料としては、S i、G e、 $S i_x G e_{1-x}$  あるいは C などが挙げられる。特に第 2 の材料としては、非晶質となり得る材料であることが望ましい。第 1 及び第 2 の材料としては、両者の成分系相平衡図において、共晶点を有する材料（いわゆる共晶系の材料）であることが好ましい。特に共晶点が 3 0 0 °C 以上好ましくは 4 0 0 °C 以上であるのがよい。なお、第 1 の材料と第 2 の材料として好ましい組み合わせとしては、第 1 の材料として A l を用い、第 2 の材料として S i を用いる形態、第 1 の材料として A l を用い、第 2 の材料として G e を用いる形態、あるいは第 1 の材料として A l を用い、第 2 の材料として  $S i_x G e_{1-x}$  ( $0 < x < 1$ ) を用いるのが好ましい。なお、前記多孔質体を構成する前記領域に含まれる第 1 の材料（例えばアルミニウム）の割合としては、1 % 以上 2 0 % 以下であることが好ましい。

## 【 0 0 3 1 】



前記柱状の部材を取り囲む領域は、非晶質であることが望ましい。

前記柱状の部材の平面形状としては円形あるいは楕円形状である。

#### 【0032】

前記構造体には、前記第2の材料を含み構成されるマトリックス中に複数の前記柱状の部材が分散していることになる。柱状の部材の径（平面形状が円の場合は直径）は、主として前記構造体の組成（即ち、前記第2の材料の割合）に応じて制御可能であるが、その平均径は、0.5 nm以上50 nm以下、好ましくは0.5 nm以上20 nm以下、さらに好ましくは0.5 nm以上10 nm以下である。ここでいう径とは図1（b）における $2r$ である。なお、楕円等の場合は、最も長い外径部が、上記範囲内であればよい。ここで平均径とは、例えば、実際のSEM写真（約100 nm×70 nmの範囲）で観察される柱状の部分を、その写真から直接、あるいはコンピュータで画像処理して、導出される値である。なお、上記構造体をどのようなデバイスに用いるか、あるいはどのような処理を行うかにもよるが、平均径の下限としては1 nm以上、あるいは数 nm以上であることが実用的な下限値である。

#### 【0033】

また、複数の柱状の部材間の中心間距離 $2R$ （図1（b））は、2 nm以上30 nm以下、好ましくは5 nm以上20 nm以下、更に好ましくは5 nm以上15 nm以下である。勿論、中心間距離の下限として上記 $2R$ は柱状の部材どうしが接触しない間隔は最低限備えている必要がある。

#### 【0034】

前記構造体は、膜状の構造体であることが好ましく、かかる場合、前記柱状の部材は膜の面内方向に対して略垂直になるように前記第2の材料を含み構成されるマトリックス中に分散していることになる。膜状構造体の膜厚としては、特に限定されるものではないが、1 nm～100  $\mu$ mの範囲で適用できる。プロセス時間等を考慮してより現実的な膜厚としては、1 nm～1  $\mu$ m程度である。特に300 nm以上の膜厚でも柱状構造が維持されていることが好ましい。また、柱状の部材は厚さ方向に対して、実質的に分岐を持たない柱状構造である。

#### 【0035】



前記構造体は膜状の構造体であることが好ましく、基板上に当該構造体が設けられていてもよい。基板としては、特に限定されるものではないが、石英ガラスなどの絶縁性基板、シリコン基板、ガリウム砒素、あるいはインジウム燐などの半導体基板、アルミニウムなどの金属基板あるいは支持部材としての基板上に上記構造体が形成できるのであれば、フレキシブル基板（例えばポリイミド樹脂など）も用いることができる。前記柱状の部材は基板に対して略垂直に形成されている。

#### 【 0 0 3 6 】

前記構造体は、非平衡状態で成膜する方法を利用して作製することができる。当該成膜方法としては、スパッタリング法が好ましいが、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着（E B 蒸着）、イオンプレーティング法をはじめとする任意の非平衡状態で物質を形成する成膜法が適用可能である。スパッタリング法で行う場合には、マグネトロンスパッタリング、R F スパッタリング、E C R スパッタリング、D C スパッタリング法を用いることができる。スパッタリング法で行う場合は、アルゴンガス雰囲気中で反応装置内の圧力を 0. 2 から 1 P a 程度にして成膜を行うことが可能である。スパッタリングの際には、ターゲット原料として前記第 1 の材料と第 2 の材料をそれぞれ別途用意しても良いが、予め所望の割合で第 1 の材料と第 2 の材料が焼成されたターゲット材料を用いてもよい。

#### 【 0 0 3 7 】

基板上に形成される前記構造体は、基板温度を 2 0 ℃ 以上 3 0 0 ℃ 以下、好ましくは 2 0 ℃ 以上 2 0 0 ℃ 以下、さらに好ましくは 1 0 0 ℃ 以上 1 5 0 ℃ 以下で形成されることが好ましい。

#### 【 0 0 3 8 】

前記構造体から前記柱状の部材を除去（ウェットエッチングあるいはドライエッチングなど）することにより複数の柱状の孔を有する多孔質体が形成される。エッチングには、柱状の部材を選択的に除去できればよく、エッチング液としては例えば、燐酸、硫酸、塩酸、硝酸などの酸が好適である。当該除去により形成される多孔質体の孔は、互いに連結せず独立していることが好適である。そして、当該多孔質体の細孔内に種々の材料を充填することで様々な機能素子、装置が



提供可能である。なお、柱状の部材を除去後に得られる多孔質体を化学あるいは熱処理（例えば、酸化処理、窒化処理など）を行った後に、機能材料の充填を行っても良い。勿論、酸化等する場合には、細孔を有する構造体を完全に酸化してもよいし、その孔壁を主として酸化することもできる。

#### 【0039】

以下、上記した構造体を利用した本発明の多孔質体及びその製造方法に関して説明する。

#### 第1の発明の多孔質体

本発明の第1の発明の多孔質体は、下記の第1-1の発明のシリコン多孔質体、第1-2の発明のゲルマニウム多孔質体、及び第1-3の発明のシリコンゲルマニウム多孔質体を含むことを特徴とする。

#### 【0040】

#### 第1-1の発明のシリコン多孔質体

まず、本発明の第1-1の発明のシリコン多孔質体は、柱状形状の細孔とそれを取り囲むシリコン領域を有するシリコン多孔質体であって、該細孔の平均孔径が20nm以下であり、且つ該細孔同士の平均間隔が30nm以下であることを特徴とする多孔質体である。

#### 【0041】

前記多孔質体は、柱状形状の細孔とシリコンを主成分とするシリコン領域を有する膜状のシリコン多孔質体であって、前記細孔が膜面に対して垂直またはほぼ垂直に設けられ、細孔の平均孔径が20nm以下で、平均間隔が30nm以下で、細孔の長さとの比であるアスペクト比（長さ／孔径）が0.1～1000であり、かつ前記細孔が前記シリコンを主成分とするシリコン領域で隔てられているのが好ましい。

#### 【0042】

前記細孔の平均孔径が1～15nmであり、かつ細孔の平均間隔が5～20nmであるのが好ましい。

前記シリコン領域がシリコンを80atomic%以上含有するのが好ましい。



前記シリコン領域が少なくともシリコンとアルミニウムを含有するのが好ましい。

前記シリコンが非晶質シリコンであるのが好ましい。

【 0 0 4 3 】

#### 第 1 - 2 の発明のゲルマニウム多孔質体

次に、本発明の第 1 - 2 の発明のゲルマニウム多孔質体は、柱状形状の細孔とそれを取り囲むゲルマニウム領域を有するゲルマニウム多孔質体であって、該細孔の平均孔径が 2 0 n m 以下であり、且つ該細孔同士の平均間隔が 3 0 n m 以下であることを特徴とする多孔質体である。

【 0 0 4 4 】

前記多孔質体は、柱状形状の細孔とゲルマニウムを主成分とするゲルマニウム領域を有する膜状のゲルマニウム多孔質体であって、前記細孔が膜面に対して垂直またはほぼ垂直に設けられ、細孔の平均孔径が 2 0 n m 以下で、平均間隔が 3 0 n m 以下で、細孔の長さ／孔径の比であるアスペクト比（長さ／孔径）が 0 . 1 ~ 1 0 0 0 0 であり、かつ前記細孔が前記ゲルマニウムを主成分とするゲルマニウム領域で隔てられているのが好ましい。

【 0 0 4 5 】

前記細孔の平均孔径が 1 ~ 1 5 n m であり、かつ細孔の平均間隔が 5 ~ 2 0 n m であるのが好ましい。

前記ゲルマニウム領域がゲルマニウムを 8 0 a t o m i c % 以上含有するのが好ましい。

前記ゲルマニウム領域が少なくともゲルマニウムとアルミニウムを含有するのが好ましい。

前記ゲルマニウムが非晶質ゲルマニウムであるのが好ましい。

【 0 0 4 6 】

#### 第 1 - 3 の発明のシリコンゲルマニウム多孔質体

次に、本発明の第 1 - 3 の発明のシリコンゲルマニウム多孔質体は、柱状形状の細孔とそれを取り囲むシリコンゲルマニウム領域を有するシリコンゲルマニウム多孔質体であって、該細孔の平均孔径が 2 0 n m 以下であり、且つ該細孔同士



の平均間隔が 3 0 n m 以下である多孔質体である。

【 0 0 4 7 】

前記多孔質体は、柱状形状の細孔とシリコンゲルマニウムを主成分とするシリコンゲルマニウム領域を有する膜状の多孔質体であって、前記細孔が膜面に対して垂直またはほぼ垂直に設けられ、細孔の平均孔径が 2 0 n m 以下で、平均間隔が 3 0 n m 以下で、細孔の長さとの比であるアスペクト比（長さ／孔径）が 0 . 1 ～ 1 0 0 0 0 であり、かつ前記細孔が前記シリコンゲルマニウムを主成分とするシリコンゲルマニウム領域で隔てられているのが好ましい。

【 0 0 4 8 】

前記細孔の平均孔径が 1 ～ 1 5 n m であり、かつ細孔の平均間隔が 5 ～ 2 0 n m であるのが好ましい。

前記シリコンゲルマニウム領域内のシリコンとゲルマニウムの総量が 8 0 a t o m i c % 以上含有するのが好ましい。

前記シリコンゲルマニウム領域のシリコン ( S i ) とゲルマニウム ( G e ) の組成の割合を  $S i_x G e_{1-x}$  としたとき、  $0 < x < 1$  の範囲であるのが好ましい。

前記シリコンゲルマニウムが非晶質シリコンゲルマニウムであるのが好ましい。

【 0 0 4 9 】

第 2 の発明の多孔質体の製造方法

本発明の第 2 の発明の多孔質体の製造方法は、下記の第 2 - 1 の発明のシリコン多孔質体の製造方法、第 2 - 2 の発明のゲルマニウム多孔質体の製造方法、及び第 2 - 3 の発明のシリコンゲルマニウム多孔質体の製造方法を含むことを特徴とする。

【 0 0 5 0 】

第 2 - 1 の発明のシリコン多孔質体の製造方法

まず、本発明の第 2 - 1 の発明のシリコン多孔質体の製造方法は、アルミニウムとシリコンを含み構成される構造体であって、アルミニウムを含む柱状の部材と該柱状の部材を取り囲むシリコン領域とを有し、アルミニウムとシリコンの全



量に対してシリコンを2.0～70 atomic %の割合で含有するアルミニウムシリコン構造体を用意する工程、及び該アルミニウムシリコン構造体から該アルミニウムを含む柱状の部材を除去する工程を有することを特徴とする多孔質体の製造方法である。

## 【0051】

前記多孔質体の製造方法は、(a) アルミニウムとシリコンを用意する工程、(b) 該アルミニウムとシリコンを非平衡状態で物質を形成する成膜法を用いて、アルミニウムを含む柱状の部材と該柱状の部材を取り囲むシリコン領域とを有し、アルミニウムとシリコンの全量に対してシリコンを20～70 atomic %の割合で含有するアルミニウムシリコン構造体を形成する工程、及び(c) 該アルミニウムシリコン構造体のアルミニウムをエッチングし、細孔を形成する工程を有するのが好ましい。

## 【0052】

前記エッチングが酸あるいはアルカリを用いたウエットエッチングであるのが好ましい。

## 【0053】

前記多孔質体の製造方法は、(a) アルミニウムとシリコンを用意する工程、(b) 該アルミニウムとシリコンを非平衡状態で物質を形成する成膜法を用いて、アルミニウムを含む柱状の部材と該柱状の部材を取り囲むシリコン領域とを有し、アルミニウムとシリコンの全量に対してシリコンを20～70 atomic %の割合で含有するアルミニウムシリコン構造体を形成する工程、(c) 該アルミニウムシリコン構造体のアルミニウムをエッチングし、細孔を形成する工程、及び(d) 該細孔の孔径を広げる工程を有するのが好ましい。

## 【0054】

前記細孔を広げる工程が酸あるいはアルカリを用いたウエットエッチングであるのが好ましい。

前記非平衡状態で物質を形成する成膜法がスパッタリング法であるのが好ましい。

## 【0055】



第 2 - 2 の発明のゲルマニウム多孔質体の製造方法

次に、本発明の第 2 - 2 の発明のゲルマニウム多孔質体の製造方法は、アルミニウムとゲルマニウムを含み構成される構造体であって、アルミニウムを含む柱状の部材と該柱状の部材を取り囲むゲルマニウム領域とを有し、アルミニウムとゲルマニウムの全量に対してゲルマニウムを 20 ~ 70 atomic % の割合で含有するアルミニウムゲルマニウム構造体を用意する工程、及び該アルミニウムゲルマニウム構造体から該アルミニウムを含む柱状の部材を除去する工程を有することを特徴とする多孔質体の製造方法である。

## 【 0 0 5 6 】

前記多孔質体の製造方法は、（a）アルミニウムとゲルマニウムを用意する工程、（b）該アルミニウムとゲルマニウムを非平衡状態で物質を形成する成膜法を用いて、アルミニウムを含む柱状の部材と該柱状の部材を取り囲むゲルマニウム領域とを有し、アルミニウムとゲルマニウムの全量に対してゲルマニウムを 20 ~ 70 atomic % の割合で含有するアルミニウムゲルマニウム構造体を形成する工程、及び（c）該アルミニウムゲルマニウム構造体のアルミニウムをエッチングし、細孔を形成する工程を有するのが好ましい。

前記エッチングが酸あるいはアルカリを用いたウエットエッチングであるのが好ましい。

## 【 0 0 5 7 】

前記多孔質体の製造方法は、（a）アルミニウムとゲルマニウムを用意する工程、（b）該アルミニウムとゲルマニウムを非平衡状態で物質を形成する成膜法を用いて、アルミニウムを含む柱状の部材と該柱状の部材を取り囲むゲルマニウム領域とを有し、アルミニウムとゲルマニウムの全量に対してゲルマニウムを 20 ~ 70 atomic % の割合で含有するアルミニウムゲルマニウム構造体を形成する工程、（c）該アルミニウムゲルマニウム構造体のアルミニウムをエッチングし、細孔を形成する工程、及び（d）該細孔の孔径を広げる工程を有するのが好ましい。

## 【 0 0 5 8 】

前記細孔を広げる工程が酸あるいはアルカリを用いたウエットエッチングであ



るのが好ましい。

前記非平衡状態で物質を形成する成膜法がスパッタリング法であるのが好ましい。

#### 【 0 0 5 9 】

##### 第 2 - 3 の発明のシリコンゲルマニウム多孔質体の製造方法

次に、本発明の第 2 - 3 の発明のシリコンゲルマニウム多孔質体の製造方法は、アルミニウムとシリコンとゲルマニウムを含み構成される構造体であって、アルミニウムを含む柱状の部材と該柱状の部材を取り囲むシリコンゲルマニウム領域とを有し、アルミニウムとシリコンとゲルマニウムの全量に対してシリコンとゲルマニウムの総量を 2 0 ~ 7 0 a t o m i c % の割合で含有するアルミニウムシリコンゲルマニウム構造体を用意する工程、及び該アルミニウムシリコンゲルマニウム構造体から該アルミニウムを含む柱状の部材を除去する工程を有することを特徴とする多孔質体の製造方法である。

#### 【 0 0 6 0 】

前記多孔質体の製造方法は、(a) アルミニウムとシリコンとゲルマニウムを用意する工程、(b) 該アルミニウムとシリコンとゲルマニウムを非平衡状態で物質を形成する成膜法を用いて、アルミニウムを含む柱状の部材と該柱状の部材を取り囲むシリコンゲルマニウム領域とを有し、アルミニウムとシリコンとゲルマニウムの全量に対してシリコンとゲルマニウムの総量を 2 0 ~ 7 0 a t o m i c % の割合で含有するアルミニウムシリコンゲルマニウム構造体を形成する工程、及び(c) 該アルミニウムシリコンゲルマニウム構造体のアルミニウムをエッチングし、細孔を形成する工程を有するのが好ましい。

前記エッチングが酸あるいはアルカリを用いたウエットエッチングであるのが好ましい。

#### 【 0 0 6 1 】

前記多孔質体の製造方法は、(a) アルミニウムとシリコンとゲルマニウムを用意する工程、(b) 該アルミニウムとシリコンとゲルマニウムを非平衡状態で物質を形成する成膜法を用いて、アルミニウムを含む柱状の部材と該柱状の部材を取り囲むシリコンゲルマニウム領域とを有し、アルミニウムとシリコンとゲル



マニウムの全量に対してシリコンとゲルマニウムの総量を 20～70 atomic % の割合で含有するアルミニウムシリコンゲルマニウム構造体を形成する工程、及び (c) 該アルミニウムシリコンゲルマニウム構造体のアルミニウムをエッチングし、細孔を形成する工程、及び (d) 該細孔の孔径を広げる工程を有するのが好ましい。

## 【 0 0 6 2 】

前記細孔を広げる工程が酸あるいはアルカリを用いたウエットエッチングであるのが好ましい。

前記非平衡状態で物質を形成する成膜法がスパッタリング法であるのが好ましい。

## 【 0 0 6 3 】

(発明の経緯の説明)

本発明の第 1 - 1 および第 2 - 1 の発明

次に、本発明の第 1 - 1 および第 2 - 1 の発明のシリコン多孔質体およびその製造方法を成すに至った経緯について説明する。

本発明者らは、アルミニウムを用いた微細構造体に関して研究を進めていたところ、たまたま下記のような知見に至った。

## 【 0 0 6 4 】

即ち、スパッタリング法などの非平行状態で材料を形成する成膜方法により、基板上にアルミニウムの膜を形成する際に、シリコンを添加したところ所定条件下では自己形成的に柱状構造のアルミニウムがシリコンマトリックス内に形成される場合があることを見出したのである。そこで、本発明者らは上記知見に基づき鋭意研究を進め、本発明を成すに至ったものである。

## 【 0 0 6 5 】

そこで、上記のように、アルミニウムシリコン構造体を形成する工程において、非平衡状態で物質を形成する成膜法を用いた理由は、このような非平衡状態で物質を形成する成膜法で作製されたアルミニウムシリコン構造体は、アルミニウムとシリコンが準安定状態の共晶型組織となり、アルミニウムが数 nm レベル程度の径を持ったナノ構造体（アルミニウムの柱状構造）を形成し、自己組織的に



分離するからである。

【 0 0 6 6 】

また、シリコンの量をアルミニウムとシリコンの全量に対して、20～70 atomic%にしたアルミニウムシリコン膜を形成する理由は、この範囲のみでアルミニウムが柱状形状をしたナノ構造体を形成するからである。つまり、シリコンの量がアルミニウムとシリコンの全量に対して20 atomic%未満の場合は、アルミニウムを含む構造体の径あるいは大きさが20 nmをこえて大きくなり、アルミニウムを含む柱状の部材を形成しない。一方、シリコンの量がアルミニウムとシリコンの全量に対して70 atomic%を越える場合は、通常の電子顕微鏡ではアルミニウムを含む柱状の部材を確認できない。

【 0 0 6 7 】

また、アルミニウムシリコン構造体において、りん酸や硫酸、塩酸を用いることで柱状構造をしたアルミニウムを含む柱状の部材のみを選択的に、エッチングすることができ、その結果シリコン内に細孔（ナノホール）を形成することができる。なお、前記エッチングが酸あるいはアルカリを用いたウエットエッチングであるのが好ましい。

【 0 0 6 8 】

また、本発明にかかるシリコン多孔質体の製造方法は、非平衡状態で物質を形成する成膜法がスパッタリング法であることが望ましい。非平衡状態で物質を形成する成膜法をスパッタリング法で行うことで、真空蒸着法に比べて、アルミニウムとシリコンの組成比を維持しやすい。

【 0 0 6 9 】

また、作製されたシリコン内の細孔（ナノホール）は、シリコンあるいは表面酸化シリコンを溶かす溶液に浸すことで、ナノホールの孔径を拡大することができる。前記細孔を広げる工程が酸あるいはアルカリを用いたウエットエッチングであるのが好ましい。

【 0 0 7 0 】

なお、本発明において、アルミニウムを含む柱状の部材を「アルミニウム柱状部材」としても表わす。



## 【 0 0 7 1 】

また、本発明に係るシリコン多孔質体は、柱状形状の細孔とそれを取り囲むシリコン領域を有するシリコン多孔質体であって、該細孔の平均孔径が0.5 nm以上20 nm以下であり、且つ該細孔同士の平均間隔が30 nm以下であることを特徴とする。

## 【 0 0 7 2 】

上記平均孔径は、好ましくは0.5 nm以上15 nm以下である。

また、平均間隔は好ましくは20 nm以下である。

## 【 0 0 7 3 】

本発明の第1-2および第2-2の発明

次に、本発明の第1-2および第2-2の発明のゲルマニウム多孔質体およびその製造方法を成すに至った経緯について説明する。

本発明者らは、アルミニウムを用いた微細構造体に関して研究を進めていたところ、たまたま下記のような知見に至った。

## 【 0 0 7 4 】

即ち、スパッタリング法などの非平行状態で材料を形成する成膜方法により、基板上にアルミニウムの膜を形成する際に、ゲルマニウムを添加したところ所定条件下では自己形成的に柱状構造のアルミニウムがゲルマニウムの中に形成される場合があることを見出したのである。そこで、本発明者らは上記知見に基づき鋭意研究を進め、本発明を成すに至ったものである。

## 【 0 0 7 5 】

そこで、上記のように、アルミニウムゲルマニウム構造体を形成する工程において、非平衡状態で物質を形成する成膜法を用いた理由は、このような非平衡状態で物質を形成する成膜法で作製されたアルミニウムゲルマニウム構造体は、アルミニウムとゲルマニウムが準安定状態の共晶型組織となり、アルミニウムが数から数十nmレベル程度の径を持ったナノ構造体（アルミニウムの柱状構造）を形成し、自己組織的に分離するからである。

## 【 0 0 7 6 】

また、ゲルマニウムの量をアルミニウムとゲルマニウムの全量に対して、20



～70 atomic %したアルミニウムゲルマニウム構造体を形成する理由は、この範囲のみでアルミニウムが柱状形状をしたナノ構造体を形成するからである。つまり、ゲルマニウムの量がアルミニウムとゲルマニウムの全量に対して20 atomic %未満の場合は、アルミニウムを含む構造体の径あるいは大きさが20 nmをこえて大きくなり、アルミニウムを含む柱状の部材を形成しない。一方、ゲルマニウムの量がアルミニウムとゲルマニウムの全量に対して70 atomic %を越える場合は、通常の電子顕微鏡ではアルミニウムを含む柱状の部材を確認できなかったからである。

## 【0077】

また、アルミニウムゲルマニウム構造体において、りん酸や硫酸、塩酸を用いることで柱状構造をしたアルミニウムを含む柱状の部材のみを選択的に、エッチングすることができ、その結果ゲルマニウム内に細孔（ナノホール）を形成することができる。なお、前記エッチングが酸あるいはアルカリを用いたウェットエッチングであるのが好ましい。

## 【0078】

また、本発明にかかるゲルマニウム多孔質体の製造方法は、非平衡状態で物質を形成する成膜法がスパッタリング法であることが望ましい。非平衡状態で物質を形成する成膜法をスパッタリング法で行うことで、真空蒸着法に比べて、アルミニウムとゲルマニウムの組成比を維持しやすい。

## 【0079】

また、作製されたゲルマニウム内の細孔（ナノホール）は、ゲルマニウムあるいは表面酸化ゲルマニウムを溶かす溶液に浸すことで、ナノホールの孔径を拡大することができる。前記細孔を広げる工程が酸あるいはアルカリを用いたウェットエッチングであるのが好ましい。

## 【0080】

また、本発明に係るゲルマニウム多孔質体は、柱状形状の細孔とそれを取り囲むゲルマニウム領域を有するゲルマニウム多孔質体であって、該細孔の平均孔径が0.5 nm以上20 nm以下であり、且つ該細孔同士の平均間隔が30 nm以下であることを特徴とするゲルマニウム多孔質体である。



【 0 0 8 1 】

上記平均孔径は、好ましくは 0. 5 n m 以上 1 5 n m 以下である。

また、平均間隔は好ましくは 2 0 n m 以下である。

【 0 0 8 2 】

本発明の第 1 - 3 および第 2 - 3 の発明

次に、本発明の第 1 - 3 および第 2 - 3 の発明のシリコンゲルマニウム多孔質体およびその製造方法を成すに至った経緯について説明する。

本発明者らは、アルミニウムを用いた微細構造体に関して研究を進めていたところ、たまたま下記のような知見に至った。

【 0 0 8 3 】

即ち、スパッタリング法などの非平行状態で材料を形成する成膜方法により、基板上にアルミニウムの膜を形成する際に、シリコンとゲルマニウムを添加したところ所定条件下では自己形成的に柱状構造のアルミニウムがシリコンゲルマニウムの中に形成される場合があることを見出したのである。そこで、本発明者らは上記知見に基づき鋭意研究を進め、本発明を成すに至ったものである。

【 0 0 8 4 】

そこで、上記のように、アルミニウムシリコンゲルマニウム構造体を形成する工程において、非平衡状態で物質を形成する成膜法を用いた理由は、このような非平衡状態で物質を形成する成膜法で作製されたアルミニウムシリコンゲルマニウム構造体は、アルミニウムとシリコンゲルマニウム領域が準安定状態の共晶型組織となり、アルミニウムが数から数十 n m レベル程度の径を持ったナノ構造体（アルミニウムの柱状構造）を形成し、自己組織的にシリコンゲルマニウム内に分離するからである。

【 0 0 8 5 】

また、シリコンとゲルマニウムの総量をアルミニウムとシリコンとゲルマニウムの全量に対して、2 0 ~ 7 0 a t o m i c % したアルミニウムシリコンゲルマニウム構造体を形成する理由は、この範囲のみでアルミニウムが柱状形状をしたナノ構造体を形成するからである。つまり、シリコンとゲルマニウムの総量がアルミニウムとシリコンとゲルマニウムの全量に対して少なくとも 2 0 a t o m i



c %未満の場合は、アルミニウムを含む構造体の径あるいは大きさが20 nmをこえて大きくなり、アルミニウムを含む柱状の部材を形成しない。一方、シリコンとゲルマニウムの総量がアルミニウムとシリコンとゲルマニウムの全量に対して70 atomic %を越える場合は、通常の電子顕微鏡ではアルミニウムを含む柱状の部材を確認できなかったからである。

## 【0086】

また、アルミニウムシリコンゲルマニウム構造体において、りん酸や硫酸、塩酸を用いることで柱状構造をしたアルミニウムを含む柱状の部材のみを選択的に、エッチングすることができ、その結果シリコンゲルマニウム内に細孔（ナノホール）を形成することができる。なお、前記エッチングが酸あるいはアルカリを用いたウェットエッチングであるのが好ましい。

## 【0087】

また、本発明にかかるシリコンゲルマニウム多孔質体の製造方法は、非平衡状態で物質を形成する成膜法がスパッタリング法であることが望ましい。非平衡状態で物質を形成する成膜法をスパッタリング法で行うことで、真空蒸着法に比べて、アルミニウムとシリコンとゲルマニウムの組成比を維持しやすい。

## 【0088】

また、作製されたシリコンゲルマニウム内の細孔（ナノホール）は、シリコンゲルマニウムあるいは表面酸化シリコンゲルマニウムを溶かす溶液に浸すことで、ナノホールの孔径を拡大することができる。前記細孔を広げる工程が酸あるいはアルカリを用いたウェットエッチングであるのが好ましい。

## 【0089】

また、本発明に係るシリコンゲルマニウム多孔質体は、柱状形状の細孔とそれを取り囲むシリコンゲルマニウム領域を有するシリコンゲルマニウム多孔質体であって、該細孔の平均孔径が0.5 nm以上20 nm以下であり、且つ該細孔同士の平均間隔が30 nm以下であることを特徴とするシリコンゲルマニウム多孔質体である。

## 【0090】

上記平均孔径は、好ましくは0.5 nm以上15 nm以下である。



また、平均間隔は好ましくは 2 0 n m 以下である。

【 0 0 9 1 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の第 1 - 1 および第 2 - 1 の発明

本発明の第 1 - 1 および第 2 - 1 の発明のシリコン多孔質体およびその製造方法について説明する。

【 0 0 9 2 】

本発明のシリコン多孔質体は、平均孔径が 2 0 n m 以下であり、平均間隔が 3 0 n m 以下である膜面に対して垂直またはほぼ垂直な細孔を有し、また、前記細孔は柱状径状をなしており、さらに、前記細孔の長さとの比であるアスペクト比（長さ／孔径）が 0 . 1 ~ 1 0 0 0 0 であり、かつ前記細孔がシリコンを主成分とするシリコン領域で隔てられていることを特徴とする。

【 0 0 9 3 】

＜シリコン多孔質体の構成＞

図 1 は、本発明のシリコン多孔質体の一例を示す概略図であり、図 1 （ a ）は、細孔の平均孔径が 2 0 n m 以下であり、かつ互いに隣接する該細孔の平均間隔が 3 0 n m 以下であり、該細孔がお互いに独立し、かつ膜面に対して垂直またはほぼ垂直であり、該細孔を隔てる壁材のシリコン領域がシリコンを主成分とする材料からなるシリコン多孔質体の模式的平面図である。また、図 1 （ b ）は、図 1 （ a ）の破線 A A ' に沿ってシリコン多孔質体を切ったときの模式的断面図である。図 1 において、1 は細孔（ナノホール）、2 はシリコン領域、3 は基板である。

【 0 0 9 4 】

本発明のシリコン多孔質体は、細孔 1 とシリコンを主成分とした組成からなるシリコン領域 2 により構成されていることを特徴とする。また、前記細孔は、図 1 （ b ）に示されているようにシリコン領域により、お互いに分離されており、互に連結しないで独立しており、また、基板に対して垂直またはほぼ垂直に形成されている。



## 【 0 0 9 5 】

また、本発明のシリコン多孔質体を構成している細孔の形状は、図 1 (b) に示されているように柱状形状である。また、細孔の孔径（膜面から見た細孔の平均孔径を示す） $2r$  は  $20\text{ nm}$  以下であり、細孔の間隔（膜面から見た細孔の平均中心間隔を示す） $2R$  は  $30\text{ nm}$  以下である。好ましくは、細孔の径  $2r$  は  $0.5\sim 15\text{ nm}$  であり、その中心間距離の間隔  $2R$  は  $5\sim 20\text{ nm}$  である。また、長さ  $L$  は  $0.5\text{ nm}\sim$  数  $\mu\text{ m}$ 、好ましくは  $2\text{ nm}\sim 5\text{ }\mu\text{ m}$  の範囲である。ここで平均孔径とは、例えば、実際の SEM 写真（約  $100\text{ nm}\times 70\text{ nm}$  の範囲）で観察される細孔部分をコンピュータで画像処理（抽出）して、その穴を楕円と仮定し画像解析して得られた長軸の平均のことを指している。

## 【 0 0 9 6 】

また、本発明のシリコン多孔質体内の細孔は、図 1 (b) に示されるように、細孔と基板を直接つなげることができるが、これに限定されるものではなく、基板と細孔をつなげなくても良い。

## 【 0 0 9 7 】

また、本発明のシリコン多孔質体を構成しているシリコン領域の組成は、シリコンを主成分とするが、数から数十 atomic % 程度の他の元素、例えばアルミニウム (Al)、酸素 (O)、アルゴン (Ar)、窒素 (N)、水素 (H) などの各種の元素を含有してもよい。

## 【 0 0 9 8 】

また、本発明のシリコン多孔質体を構成しているシリコンの構造は、非晶質シリコンであることが望ましいが、結晶質のシリコンを含んでいてもかまわない。

また、本発明のシリコン多孔質体を構成している細孔部分の基板上面からみた形状は、図 1 (a) のように、ほぼ円形のものでも良いし、また楕円形など任意の形状のものでもよい。

## 【 0 0 9 9 】

また、本発明のシリコン多孔質体を構成している細孔部分の基板断面からみた形状は、図 1 (b) のように長方形形状でも良いし、正方形や台形など任意の形状のものでもよい。



## 【0100】

また、細孔の長さと孔径の比であるアスペクト比（長さ／孔径）が0.1～10000、好ましくは0.5～1000の範囲である形状のものが望ましい。

## 【0101】

## ＜シリコン多孔質体の製造方法＞

以下、本発明にかかるシリコン多孔質体の製造方法について詳細に説明する。

図2は、本発明のシリコン多孔質体の製造方法の一実施態様を示す工程図である。図2において、本発明のシリコン多孔質体の製造方法は、下記の（a）工程～（c）工程を有することを特徴とする。

## 【0102】

（a）工程：まずアルミニウムとシリコンを用意する。

（b）工程：次に、該アルミニウムとシリコンを非平衡状態で物質を形成する成膜法を用いて、基板上にアルミニウムシリコン構造体を形成する。成膜されたアルミニウムシリコン構造体は、アルミニウムを含む柱状の部材と該柱状の部材を取り囲むシリコン領域とを有し、アルミニウムとシリコンの全量に対してシリコンを20～70 atomic %の割合で含有する構造体からなる。

## 【0103】

（c）工程：次に、該アルミニウムシリコン構造体のアルミニウムをエッチングして細孔を形成する。アルミニウムシリコン構造体にシリコンに比べてアルミニウムを溶かしやすい酸あるいはアルカリを用いたウエットエッチングを施すと、アルミニウムを含む柱状の部材からアルミニウムがエッチングされて細孔が形成される。

なお、上記アルミニウムをエッチングとは、実質的にアルミニウムが除去されればよい。

## 【0104】

図3は、本発明のシリコン多孔質体の製造方法の他の実施態様を示す工程図である。図3において、本発明のシリコン多孔質体の製造方法は、下記の（a）工程～（d）工程を有することを特徴とする。

## 【0105】



(a) 工程：まずアルミニウムとシリコンを用意する。

(b) 工程：次に、該アルミニウムとシリコンを非平衡状態で物質を形成する成膜法を用いて、基板上にアルミニウムシリコン構造体を形成する。成膜されたアルミニウムシリコン構造体は、アルミニウムを含む柱状の部材と該柱状の部材を取り囲むシリコン領域とを有し、アルミニウムとシリコンの全量に対してシリコンを 20～70 atomic % の割合で含有する構造体からなる。

【0106】

(c) 工程：次に、該アルミニウムシリコン構造体のアルミニウムをエッチングして細孔を形成する。アルミニウムシリコン構造体に酸あるいはアルカリを用いたウエットエッチングを施すと、アルミニウムを含む柱状の部材からアルミニウムがエッチングされて細孔が形成される。

(d) 工程：さらに、シリコンを溶かす酸あるいはアルカリを用いたウエットエッチングを行なって、形成された細孔の孔径を広げる。

【0107】

次に、本発明のシリコン多孔質体の製造方法を図面に基づいて説明する。

図4は本発明のシリコン多孔質体の製造方法の一例を示す説明図である。図4の(a)～(d)の順に追って説明する。

【0108】

以下の工程(a)～(d)は、図4の(a)～(d)に対応する。

(a) 工程：アルミニウムとシリコンを用意する工程。

原料としてのシリコン及びアルミニウムを、例えば、図5に示すように、アルミニウムのターゲット(基板)12上にシリコンチップ13を配置する。

【0109】

(b) 工程：アルミニウムシリコン構造体の形成

次に、基板上にアルミニウムシリコン構造体を形成する。ここでは、非平衡状態で物質を形成する成膜法として、スパッタリング法を用いた例を示す。

【0110】

基板22上に、非平衡状態で物質を形成する成膜法であるマグネトロンスパッタリング法により、アルミニウムシリコン構造体23を形成する。アルミニウム



シリコン構造体 2 3 は、アルミニウムを主成分とする組成からなるアルミニウムを含む柱状の部材 2 1 と、その周囲のシリコンを主成分とするシリコン領域 2 4 から構成される。

#### 【 0 1 1 1 】

図 5 を用いて、非平衡状態で成膜する方法として、スパッタリング法を用いてアルミニウムシリコン混合体を成膜する方法について説明する。なお、図 5 において、1 1 が基板、1 2 がアルミニウムのスパッタリングターゲットである。スパッタリング法を用いる場合は、アルミニウムとシリコンの割合を簡単に変化させることができる。

#### 【 0 1 1 2 】

図 5 に示したように、基板 1 1 上に、非平衡状態で物質を形成する成膜法であるマグネトロンスパッタリング法により、アルミニウムシリコン構造体を形成する。

原料としてのシリコン及びアルミニウムは、図 5 のようにアルミニウムのターゲット基板 1 2 上にシリコンチップ 1 3 を配することで達成される。シリコンチップは、図 5 では、複数に分けて配置しているが、勿論これに限定されるものではなく、所望の成膜が可能であれば、1 つであっても良い。但し、均一なアルミニウムを含む柱状の部材をシリコン領域内に均一に分散させるには、基板 1 1 に対象に配置しておくのがよい。

#### 【 0 1 1 3 】

また、所定量のアルミニウムとシリコンとの粉末を焼成して作製したアルミニウムシリコン焼成物を成膜のターゲット材として用いることもできる。

また、アルミニウムターゲットとシリコンターゲットを別々に用意し、同時に両方のターゲットをスパッタリングする方法を用いても良い。

#### 【 0 1 1 4 】

形成される膜中のシリコンの量は、アルミニウムとシリコンの全量に対して 2 0 ～ 7 0 a t o m i c % であり、好ましくは 2 5 ～ 6 5 a t o m i c %、さらに好ましくは 3 0 ～ 6 0 a t o m i c % である。シリコン量が斯かる範囲内であれば、シリコン領域内にアルミニウムの柱状の部材が分散したアルミニウムシリコ



ン構造体が得られる。

#### 【0115】

上記のアルミニウムとシリコンの割合を示す  $\text{atomic}\%$  とは、シリコンとアルミニウムの原子の数の割合を示し、 $\text{atom}\%$  あるいは  $\text{at}\%$  と記載され、例えば誘導結合型プラズマ発光分析法（ICP法）でアルミニウムシリコン構造体中のシリコンとアルミニウムの量を定量分析したときの値である。

#### 【0116】

なお、上記割合においては、 $\text{atomic}\%$  を単位として用いているが、 $\text{wt}\%$  を単位として用いる場合は、シリコンが  $20\text{ atomic}\%$  以上  $70\text{ atomic}\%$  以下の場合は、 $20.65\text{ wt}\%$  以上  $70.84\text{ wt}\%$  以下となる（ $\text{atomic}\%$  から  $\text{wt}\%$  への換算は、Alの原子量を  $26.982$ 、Siの原子量を  $28.086$  としてAlとSiの重量比を求め、 $(\text{重量比}) \times (\text{atomic}\%)$  の値から  $\text{wt}\%$  に換算することができる。

#### 【0117】

また、基板温度としては、 $300^\circ\text{C}$  以下であり、好ましくは  $200^\circ\text{C}$  以下であるのがよい。

なお、このような方法でアルミニウムシリコン構造体を形成すると、アルミニウムとシリコンが準安定状態の共晶型組織となり、アルミニウムがシリコンマトリックス内に数  $\text{nm}$  レベルのナノ構造体（柱状の部材）を形成し、自己組織的に分離する。そのときのアルミニウムはほぼ円柱状形状であり、その孔径は  $1 \sim 20\text{ nm}$  であり、間隔は  $5 \sim 30\text{ nm}$  である。

#### 【0118】

アルミニウムシリコン構造体のシリコンの量は、例えばアルミニウムターゲット上に置くシリコンチップの量を変えることで制御できる。

また、非平衡状態で成膜を行う場合、特にスパッタリング法の場合は、アルゴンガスを流したときの反応装置内の圧力は、 $0.2 \sim 1\text{ Pa}$  程度が好ましい。また、プラズマを形成するための出力は4インチターゲットでは、 $150 \sim 1000\text{ W}$  程度が好ましい。しかし、特に、これに限定されるものではなく、アルゴンプラズマが安定に形成される圧力及び出力であればよい。



## 【 0 1 1 9 】

基板としては、例えば石英ガラスやプラスチックをはじめとする絶縁体基板やシリコンやガリウム砒素をはじめとする半導体基板などの基板、金属基板や、これらの基板の上に1層以上の膜を形成したものが挙げられる。なお、アルミニウムシリコン構造体の形成に不都合がなければ、基板の材質、厚さ、機械的強度などは特に限定されるものではない。また、基板の形状としては平滑な板状のものに限らず、曲面を有するもの、表面にある程度の凹凸や段差を有するものなどが挙げられるが、アルミニウムシリコン構造体に不都合がなければ、特に限定されるものではない。

## 【 0 1 2 0 】

非平衡状態で物質を形成する成膜法は、スパッタリング法が好ましいが抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着（EB蒸着）をはじめとする任意の非平衡状態で物質を形成する成膜法が適用可能である。

## 【 0 1 2 1 】

また、成膜する方法としては、シリコンとアルミニウムを同時に形成する同時成膜プロセスを用いても良いし、シリコンとアルミニウムを数原子層ずつ積層する積層成膜プロセスを用いてもよい。

## 【 0 1 2 2 】

上記の様にして成膜されたアルミニウムシリコン構造体23は、アルミニウムを主成分とする組成からなるアルミニウムを含む柱状の部材21と、その周囲のシリコンを主成分とするシリコン領域24を備える。

## 【 0 1 2 3 】

アルミニウムを含有する柱状の部材部21の組成は、アルミニウムを主成分とするが、柱状構造の微細構造体を得られていれば、シリコン、水素、酸素、アルゴン、窒素などの他の元素を含有していてもよい。なお、主成分とは、柱状の部材部の成分構成比においてアルミニウムの割合が80 atomic %以上、好ましくは90 atomic %以上が望ましい。

## 【 0 1 2 4 】

また、アルミニウムを含む柱状の部材の周囲を取り囲んでいるシリコン領域2



4の組成は、シリコンを主成分とするが、柱状構造の微細構造体を得られていれば、アルミニウム、酸素、アルゴン、窒素、水素などの各種の元素を含有してもよい。なお、主成分とは、シリコン領域の成分構成比においてシリコンの割合が80 atomic %以上、好ましくは90 atomic %以上が望ましい。

#### 【0125】

##### (c) 工程：細孔形成工程

上記のアルミニウムシリコン構造体中のアルミニウム領域（アルミニウムを含む柱状の部材領域）を選択的にエッチングを行う。その結果、アルミニウムシリコン構造体には、細孔を有するシリコン領域のみが残り、シリコン多孔質体25が形成される。なお、シリコン多孔質体中の細孔は、間隔2Rが30 nm以下、孔径2rが20 nm以下であるが、好ましくは、細孔の孔径2rは1～15 nmであり、その間隔2Rは5～20 nmである。また、長さLは0.5 nm～数μm、好ましくは2 nm～1000 nmの範囲である。

#### 【0126】

エッチングに用いる溶液は、例えばアルミニウムを溶かしシリコンをほとんど溶解しない、りん酸、硫酸、塩酸、クロム酸溶液などの酸が挙げられるが、エッチングによる細孔形成に不都合がなければ水酸化ナトリウムなどのアルカリを用いることができ、特に酸の種類やアルカリの種類に限定されるものではない。また、数種類の酸溶液やあるいは数種類のアルカリ溶液を混合したものを用いてもかまわない。またエッチング条件は、例えば、溶液温度、濃度、時間などは、作製するシリコン多孔質体に応じて、適宜設定することができる。

#### 【0127】

##### (d) 工程：細孔径の拡大工程：

さらに上記シリコン多孔質体に対してシリコンを溶解する酸溶液、例えばフッ化水素を薄めた溶液など、あるいはアルカリ溶液、例えば水酸化ナトリウムなど、の中に浸すポアワイド処理により、適宜、細孔径を広げることができる。この溶液も特に細孔の拡大に問題がなければどのような酸及びアルカリを用いてもよい。また、数種類の酸溶液やあるいは数種類のアルカリ溶液を混合したものを用いてもよい。



## 【 0 1 2 8 】

また細孔の孔径拡大（ポアワイド処理）条件は、例えば、溶液温度、濃度、時間などは、作製する細孔の大きさに応じて、適宜設定することができる。

## 【 0 1 2 9 】

本発明の第 1 - 2 および第 2 - 2 の発明

次に、本発明の第 1 - 2 および第 2 - 2 の発明のゲルマニウム多孔質体およびその製造方法について説明する。

## 【 0 1 3 0 】

本発明のゲルマニウム多孔質体は、平均孔径が 20 nm 以下であり、平均間隔が 30 nm 以下である膜面に対して垂直またはほぼ垂直な細孔を有し、また、前記細孔は柱状径状をなしており、さらに、前記細孔の長さとの比であるアスペクト比（長さ／孔径）が 0.1 ～ 10000 であり、かつ前記細孔がゲルマニウムを主成分とするゲルマニウム領域で隔てられていることを特徴とする。

## 【 0 1 3 1 】

## &lt;ゲルマニウム多孔質体の構成&gt;

図 9 は、本発明のゲルマニウム多孔質体の一例を示す概略図であり、図 9（a）は、細孔の平均孔径が 20 nm 以下であり、かつ互いに隣接する該細孔の平均間隔が 30 nm 以下であり、該細孔がお互いに独立し、かつ膜面に対して垂直またはほぼ垂直であり、該細孔を隔てる壁材のゲルマニウム領域がゲルマニウムを主成分とする材料からなるゲルマニウム多孔質体の模式的平面図である。また、図 9（b）は、図 9（a）の破線 BB' に沿ってゲルマニウム多孔質体を切ったときの模式的断面図である。図 9 において、101 は細孔（ナノホール）、102 はゲルマニウム領域、103 は基板である。

## 【 0 1 3 2 】

本発明のゲルマニウム多孔質体は、細孔 101 とゲルマニウムを主成分とした組成からなるゲルマニウム領域 102 により構成されていることを特徴とする。また、前記細孔は、図 9（b）に示されているようにゲルマニウム領域により、お互いに分離されており、互に連結しないで独立しており、また、基板に対して垂直またはほぼ垂直に形成されている。



## 【 0 1 3 3 】

また、本発明のゲルマニウム多孔質体を構成している細孔の形状は、図 9 ( b ) に示されているように柱状形状である。また、細孔の孔径（膜面から見た細孔の平均孔径を示す） $2r$  は  $20\text{ nm}$  以下であり、細孔の間隔（膜面から見た細孔の平均中心間隔を示す） $2R$  は  $30\text{ nm}$  以下である。好ましくは、細孔の径  $2r$  は  $1\sim 15\text{ nm}$  であり、その中心間距離の間隔  $2R$  は  $5\sim 20\text{ nm}$  である。また、長さ  $L$  は  $0.5\text{ nm}\sim$  数  $\mu\text{ m}$ 、好ましくは  $2\text{ nm}\sim 5\text{ }\mu\text{ m}$  の範囲である。ここで平均孔径とは、例えば、実際の SEM 写真（約  $100\text{ nm}\times 100\text{ nm}$  の範囲）で観察される細孔部分をコンピュータで画像処理（抽出）して、その穴を楕円と仮定し画像解析して得られた長軸の平均のことを指している。

## 【 0 1 3 4 】

また、本発明のゲルマニウム多孔質体内の細孔は、図 9 ( b ) に示されるように、細孔と基板を直接つなげることができるが、これに限定されるものではなく、基板と細孔がつながっていてもかまわない。

## 【 0 1 3 5 】

また、本発明のゲルマニウム多孔質体を構成しているゲルマニウム領域の組成は、ゲルマニウムを主成分とするが、数から数十  $\text{atomic}\%$  程度のアルミニウム ( Al )、酸素 ( O )、アルゴン ( Ar )、窒素 ( N )、水素 ( H ) などの各種の元素を含有してもよい。

## 【 0 1 3 6 】

また、本発明のゲルマニウム多孔質体を構成しているゲルマニウムの構造は、非晶質ゲルマニウムであることが望ましいが、結晶質のゲルマニウムを含んでいてもかまわない。

## 【 0 1 3 7 】

また、本発明のゲルマニウム多孔質体を構成している細孔部分の基板上面からみた形状は、図 9 ( a ) のように、ほぼ円形のものでも良いし、また楕円形など任意の形状のものでもよい。

## 【 0 1 3 8 】

また、本発明のゲルマニウム多孔質体を構成している細孔部分の基板断面から



みた形状は、図 9 (b) のように長方形形状でも良いし、正方形や台形など任意の形状のものでもよい。

また、細孔の長さとの孔径の比であるアスペクト比（長さ／孔径）が 0.1 ～ 10000、好ましくは 0.5 ～ 1000 の範囲である形状のものが望ましい。

#### 【0139】

##### <ゲルマニウム多孔質体の製造方法>

以下、本発明にかかるゲルマニウム多孔質体の製造方法について詳細に説明する。

図 10 は、本発明のゲルマニウム多孔質体の製造方法の一実施態様を示す工程図である。図 10 において、本発明のゲルマニウム多孔質体の製造方法は、下記の (a) 工程～ (c) 工程を有することを特徴とする。

#### 【0140】

(a) 工程：まずアルミニウムとゲルマニウムを用意する。

(b) 工程：次に、該アルミニウムとゲルマニウムを非平衡状態で物質を形成する成膜法を用いて、基板上にアルミニウムゲルマニウム構造体を形成する。成膜されたアルミニウムゲルマニウム構造体は、アルミニウムを含む柱状の部材と該柱状の部材を取り囲むゲルマニウム領域とを有し、アルミニウムとゲルマニウムの全量に対してゲルマニウムを 20 ～ 70 atomic % の割合で含有する構造体からなる。

#### 【0141】

(c) 工程：次に、該アルミニウムゲルマニウム構造体のアルミニウムをエッチングして細孔を形成する。アルミニウムゲルマニウム構造体にゲルマニウムに比べてアルミニウムを溶かしやすい酸あるいはアルカリを用いたウエットエッチングを施すと、アルミニウムを含む柱状の部材からアルミニウムがエッチングされて細孔が形成される。

なお、上記アルミニウムをエッチングとは、実質的にアルミニウムが除去されればよい。

#### 【0142】

図 11 は、本発明のゲルマニウム多孔質体の製造方法の他の実施態様を示す工



程図である。図 1 1 において、本発明のゲルマニウム多孔質体の製造方法は、下記の (a) 工程～(d) 工程を有することを特徴とする。

【0 1 4 3】

(a) 工程：まずアルミニウムとゲルマニウムを用意する。

(b) 工程：次に、該アルミニウムとゲルマニウムを非平衡状態で物質を形成する成膜法を用いて、基板上にアルミニウムゲルマニウム構造体を形成する。成膜されたアルミニウムゲルマニウム構造体は、アルミニウムを含む柱状の部材と該柱状の部材を取り囲むゲルマニウム領域とを有し、アルミニウムとゲルマニウムの全量に対してゲルマニウムを 2 0 ～ 7 0 a t o m i c % の割合で含有する構造体からなる。

【0 1 4 4】

(c) 工程：次に、該アルミニウムゲルマニウム構造体のアルミニウムをエッチングして細孔を形成する。アルミニウムゲルマニウム構造体に酸あるいはアルカリを用いたウエットエッチングを施すと、アルミニウムを含む柱状の部材からアルミニウムがエッチングされて細孔が形成される。

(d) 工程：さらに、ゲルマニウムを溶かす酸あるいはアルカリを用いたウエットエッチングを行なって、形成された細孔の孔径を広げる。

【0 1 4 5】

次に、本発明のゲルマニウム多孔質体の製造方法を図面に基づいて説明する。

図 1 2 は本発明のゲルマニウム多孔質体の製造方法の一例を示す説明図である。図 1 2 の (a) ～ (d) の順に追って説明する。

以下の工程 (a) ～ (d) は、図 1 2 の (a) ～ (d) に対応する。

【0 1 4 6】

(a) 工程：アルミニウムとゲルマニウムを用意する工程

原料としてのゲルマニウム及びアルミニウムを、例えば、図 1 3 に示すように、アルミニウムのターゲット（基板）1 1 2 上にゲルマニウムチップ 1 1 3 を配置する。

【0 1 4 7】

(b) 工程：アルミニウムゲルマニウム構造体の形成



次に、基板上にアルミニウムゲルマニウム構造体を形成する。ここでは、非平衡状態で物質を形成する成膜法として、スパッタリング法を用いた例を示す。

## 【 0 1 4 8 】

基板 1 2 2 上に、非平衡状態で物質を形成する成膜法であるマグネトロンスパッタリング法により、アルミニウムゲルマニウム構造体 1 2 3 を形成する。アルミニウムゲルマニウム構造体 1 2 3 は、アルミニウムを主成分とする組成からなるアルミニウムを含む柱状の部材 1 2 1 と、その周囲のゲルマニウムを主成分とするゲルマニウム領域 1 2 4 から構成される。

## 【 0 1 4 9 】

図 1 3 を用いて、非平衡状態で成膜する方法として、スパッタリング法を用いてアルミニウムゲルマニウム混合体を成膜する方法について説明する。なお、図 1 3 において、1 1 1 が基板、1 1 2 がアルミニウムのスパッタリングターゲットである。スパッタリング法を用いる場合は、再現性良く、任意の組成比をもったアルミニウムゲルマニウム構造体を形成できる。

## 【 0 1 5 0 】

図 1 3 に示したように、基板 1 1 1 上に、非平衡状態で物質を形成する成膜法であるマグネトロンスパッタリング法により、アルミニウムゲルマニウム構造体を形成する。

## 【 0 1 5 1 】

原料としてのゲルマニウム及びアルミニウムは、図 1 3 のようにアルミニウムのターゲット基板 1 1 2 上にゲルマニウムチップ 1 1 3 を配することで達成される。ゲルマニウムチップは、図 1 3 では、複数に分けて配置しているが、勿論これに限定されるものではなく、所望の成膜が可能であれば、1 つであっても良い。但し、均一なアルミニウムを含む柱状の部材をゲルマニウム領域内に均一に分散させるには、基板 1 1 1 に対象に配置しておくのがよい。

## 【 0 1 5 2 】

また、所定量のアルミニウムとゲルマニウムとの粉末を焼成して作製したアルミニウムゲルマニウム焼成物を成膜のターゲット材として用いることもできる。

また、アルミニウムターゲットとゲルマニウムターゲットを別々に用意し、同



時に両方のターゲットをスパッタリングする方法を用いても良い。

【0153】

形成される膜中のゲルマニウムの量は、アルミニウムとゲルマニウムの全量に対して20～70 atomic %であり、好ましくは25～65 atomic %、さらに好ましくは30～60 atomic %である。ゲルマニウム量が斯かる範囲内であれば、ゲルマニウム領域内にアルミニウムの柱状の部材が分散したアルミニウムゲルマニウム構造体を得られる。

【0154】

上記のアルミニウムとゲルマニウムの割合を示す atomic %とは、ゲルマニウムとアルミニウムの原子の数の割合を示し、atom %あるいはat. %とも記載され、例えば誘導結合型プラズマ発光分析法（ICP法）でアルミニウムゲルマニウム構造体中のゲルマニウムとアルミニウムの量を定量分析したときの値である。

【0155】

なお、上記割合においては、atomic %を単位として用いたが、weight %を単位として用いる場合は、20 atomic %以上70 atomic %以下の場合は、40.2 weight %以上86.3 weight %以下となる（Alの原子量を26.982、Geの原子量を72.59として換算している）。

【0156】

また、基板温度としては、300℃以下であり、好ましくは200℃以下であるのがよい。

【0157】

なお、このような方法でアルミニウムゲルマニウム構造体を形成すると、アルミニウムとゲルマニウムが準安定状態の共晶型組織となり、アルミニウムがゲルマニウムマトリックス内に数から数十nmレベルのナノ構造体（柱状の部材）を形成し、自己組織的に分離する。そのときのアルミニウムはほぼ円柱状形状であり、その孔径は1～20 nmであり、間隔は5～30 nmである。

【0158】



アルミニウムゲルマニウム構造体のゲルマニウムの量は、例えばアルミニウムターゲット上に置くゲルマニウムチップの量を変えることで制御できる。

## 【 0 1 5 9 】

また、非平衡状態で成膜を行う場合、特にスパッタリング法の場合は、アルゴンガスを流したときの反応装置内の圧力は、0. 2 ～ 1 P a 程度が好ましい。また、プラズマを形成するための出力は4 インチターゲットでは、1 5 0 ～ 1 0 0 0 W 程度が好ましい。しかし、特に、これに限定されるものではなく、アルゴンプラズマが安定に形成される圧力及び出力であればよい。

## 【 0 1 6 0 】

基板としては、例えば石英ガラスやプラスチックをはじめとする絶縁体基板やゲルマニウムやガリウム砒素をはじめとする半導体基板などの基板、金属基板や、これらの基板の上に1 層以上の膜を形成したものが挙げられる。なお、アルミニウムゲルマニウム構造体の形成に不都合がなければ、基板の材質、厚さ、機械的強度などは特に限定されるものではない。また、基板の形状としては平滑な板状のものに限らず、曲面を有するもの、表面にある程度の凹凸や段差を有するものなどが挙げられるが、アルミニウムゲルマニウム構造体に不都合がなければ、特に限定されるものではない。

## 【 0 1 6 1 】

非平衡状態で物質を形成する成膜法は、スパッタリング法が好ましいが抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着（E B 蒸着）をはじめとする任意の非平衡状態で物質を形成する成膜法が適用可能である。

## 【 0 1 6 2 】

また、成膜する方法としては、ゲルマニウムとアルミニウムを同時に形成する同時成膜プロセスを用いても良いし、ゲルマニウムとアルミニウムを数原子層づつ積層する積層成膜プロセスを用いてもよい。

## 【 0 1 6 3 】

上記の様にして成膜されたアルミニウムゲルマニウム構造体 1 2 3 は、アルミニウムを主成分とする組成からなるアルミニウムを含む柱状の部材 1 2 1 と、その周囲のゲルマニウムを主成分とするゲルマニウム領域 1 2 4 を備える。



## 【 0 1 6 4 】

アルミニウムを含有する柱状の部材 1 2 1 の組成は、アルミニウムを主成分とするが、柱状構造の微細構造体を得られていれば、ゲルマニウム、水素、酸素、アルゴン、窒素などの他の元素を含有していてもよい。なお、主成分とは、柱状の部材部の成分構成比においてアルミニウムの割合が 8 0 a t o m i c % 以上、好ましくは 9 0 a t o m i c % 以上が望ましい。

## 【 0 1 6 5 】

また、アルミニウムを含む柱状の部材の周囲を取り囲んでいるゲルマニウム領域 1 2 4 の組成は、ゲルマニウムを主成分とするが、柱状構造の微細構造体を得られていれば、アルミニウム、酸素、アルゴン、窒素、水素、炭素などの各種の元素を含有してもよい。なお、主成分とは、ゲルマニウム領域の成分構成比においてゲルマニウムの割合が 8 0 a t o m i c % 以上、好ましくは 9 0 a t o m i c % 以上が望ましい。

## 【 0 1 6 6 】

## (c) 工程：細孔形成工程

上記のアルミニウムゲルマニウム構造体中のアルミニウム領域（アルミニウムを含む柱状の部材領域）のみを選択的にエッチングを行う。その結果、アルミニウムゲルマニウム構造体には、細孔を有するゲルマニウム領域のみが残り、ゲルマニウム多孔質体が形成される。なお、ゲルマニウム多孔質体中の細孔は、間隔  $2R$  が 2 0 n m 以下、孔径  $2r$  が 3 0 n m 以下であるが、好ましくは、細孔の孔径  $2r$  は 1 ~ 1 5 n m であり、その間隔  $2R$  は 5 ~ 2 0 n m である。また、長さ  $L$  は 0 . 5 n m ~ 数  $\mu m$ 、好ましくは 2 n m ~ 1 0 0 0 n m の範囲である。

## 【 0 1 6 7 】

エッチングに用いる溶液は、例えばアルミニウムを溶かしゲルマニウムをほとんど溶解しない、りん酸、硫酸、塩酸、クロム酸溶液などの酸が挙げられるが、エッチングによる細孔形成に不都合がなければ水酸化ナトリウムなどのアルカリを用いることができ、特に酸の種類やアルカリの種類に限定されるものではない。また、数種類の酸溶液やあるいは数種類のアルカリ溶液を混合したものを用いてもかまわない。またエッチング条件は、例えば、溶液温度、濃度、時間などは



、作製するゲルマニウム多孔質体に応じて、適宜設定することができる。

【0168】

(d) 工程：細孔径の拡大工程：

さらに上記ゲルマニウム多孔質体に対してゲルマニウムを溶解する酸溶液、例えばフッ化水素を薄めた溶液など、あるいはアルカリ溶液、例えば水酸化ナトリウムなど、の中に浸すポアワイド処理により、適宜、細孔径を広げることができる。この溶液も特に細孔の拡大に問題がなければどのような酸及びアルカリを用いてもよい。また、数種類の酸溶液やあるいは数種類のアルカリ溶液を混合したものを用いてもよい。

【0169】

また細孔の孔径拡大（ポアワイド処理）条件は、例えば、溶液温度、濃度、時間などは、作製する細孔の大きさに応じて、適宜設定することができる。

【0170】

#### 本発明の第1－3および第2－3の発明

次に、本発明の第1－3および第2－3の発明のシリコンゲルマニウム多孔質体およびその製造方法について説明する。

【0171】

本発明のシリコンゲルマニウム多孔質体は、平均孔径が20nm以下であり、平均間隔が30nm以下である膜面に対して垂直またはほぼ垂直な細孔を有し、また、前記細孔は柱状形状をなしており、さらに、前記細孔の長さとの比であるアスペクト比（長さ／孔径）が0.1～10000であり、かつ前記細孔がシリコンゲルマニウムを主成分とするシリコンゲルマニウム領域で隔てられていることを特徴とする。

【0172】

#### <シリコンゲルマニウム多孔質体の構成>

図17は、本発明のシリコンゲルマニウム多孔質体の一例を示す概略図であり、図17(a)は、細孔の平均孔径が20nm以下であり、かつ互いに隣接する該細孔の平均間隔が30nm以下であり、該細孔がお互いに独立し、かつ膜面に対して垂直またはほぼ垂直であり、該細孔を隔てる壁材のシリコンゲルマニウム



領域がシリコンゲルマニウムを主成分とする材料からなるシリコンゲルマニウム多孔質体の模式的平面図である。また、図 1 7 (b) は、図 1 7 (a) の破線 C C' に沿ってシリコンゲルマニウム多孔質体を切ったときの模式的断面図である。図 1 7 において、2 0 1 は細孔（ナノホール）、2 0 2 はシリコンゲルマニウム領域、2 0 3 は基板である。

## 【 0 1 7 3 】

本発明のシリコンゲルマニウム多孔質体は、細孔 2 0 1 とシリコンゲルマニウムを主成分とした組成からなるシリコンゲルマニウム領域 2 0 2 により構成されていることを特徴とする。また、前記細孔は、図 1 7 (b) に示されているようにシリコンゲルマニウム領域により、お互いに分離されており、互に連結しないで独立しており、また、基板に対して垂直またはほぼ垂直に形成されている。

## 【 0 1 7 4 】

また、本発明のシリコンゲルマニウム多孔質体を構成している細孔の形状は、図 1 7 (b) に示されているように柱状形状である。また、細孔の孔径（膜面から見た細孔の平均孔径を示す） $2r$  は 2 0 nm 以下であり、細孔の間隔（膜面から見た細孔の平均中心間隔を示す） $2R$  は 3 0 nm 以下である。好ましくは、細孔の径  $2r$  は 1 ~ 1 5 nm であり、その中心間距離の間隔  $2R$  は 5 ~ 2 0 nm である。また、長さ  $L$  は 0. 5 nm ~ 数  $\mu$  m、好ましくは 2 nm ~ 5  $\mu$  m の範囲である。ここで平均孔径とは、例えば、実際の SEM 写真（約 1 0 0 nm  $\times$  1 0 0 nm の範囲）で観察される細孔部分をコンピュータで画像処理（抽出）して、その穴を楕円と仮定し画像解析して得られた長軸の平均のことを指している。

## 【 0 1 7 5 】

また、本発明のシリコンゲルマニウム多孔質体内の細孔は、図 1 7 (b) に示されるように、細孔と基板を直接つなげることができるが、これに限定されるものではなく、基板と細孔がつながっていてもかまわない。

## 【 0 1 7 6 】

また、本発明のシリコンゲルマニウム多孔質体を構成しているシリコンゲルマニウム領域の組成は、シリコンとゲルマニウムを主成分とするが、数から数十 atomic % 程度他元素、例えば、アルミニウム (Al)、酸素 (O)、アル



ゴン (A r)、窒素 (N)、水素 (H) などの元素を含有してもよい。

【0177】

また、本発明のシリコンゲルマニウム多孔質体を構成しているシリコンゲルマニウム領域のシリコンとゲルマニウムの組成比は、特に限定されるものではなく、少なくともシリコン元素とゲルマニウム元素の両方が含まれてればよい。つまり、シリコン (S i) とゲルマニウム (G e) の組成割合を  $S i_x G e_{1-x}$  としたとき、 $0 \leq x \leq 1$  の範囲で有ればよい。組成がこの範囲であれば、アルミニウムシリコン多孔質体やアルミニウムゲルマニウム多孔質体で可能なアルミニウムナノ柱状の部材の間隔制御よりも、広範囲にアルミニウムナノ柱状の部材の間隔を制御することが可能となる。

【0178】

また、本発明のシリコンゲルマニウム多孔質体を構成しているシリコンゲルマニウムの構造は、非晶質シリコンゲルマニウムであることが望ましいが、結晶質のシリコンゲルマニウムを含んでいてもかまわない。

【0179】

また、本発明のシリコンゲルマニウム多孔質体を構成している細孔部分の基板上面からみた形状は、図17(a)のように、ほぼ円形のものでも良いし、また楕円形など任意の形状のものでもよい。

【0180】

また、本発明のシリコンゲルマニウム多孔質体を構成している細孔部分の基板断面からみた形状は、図17(b)のように長方形形状でも良いし、正方形や台形など任意の形状のものでもよい。

【0181】

また、細孔の長さとの孔径の比であるアスペクト比 (長さ/孔径) が0.1~10000、好ましくは0.5~1000の範囲である形状のものが望ましい。

【0182】

<シリコンゲルマニウム多孔質体の製造方法>

以下、本発明にかかるシリコンゲルマニウム多孔質体の製造方法について詳細に説明する。



図 1 8 は、本発明のシリコンゲルマニウム多孔質体の製造方法の一実施態様を示す工程図である。図 1 8 において、本発明のシリコンゲルマニウム多孔質体の製造方法は、下記の (a) 工程～(c) 工程を有することを特徴とする。

【0183】

(a) 工程：まずアルミニウムとシリコンとゲルマニウムを用意する。

(b) 工程：次に、該アルミニウムとシリコンとゲルマニウムを非平衡状態で物質を形成する成膜法を用いて、基板上にアルミニウムシリコンゲルマニウム構造体を形成する。成膜されたアルミニウムシリコンゲルマニウム構造体は、アルミニウムを含む柱状の部材と該柱状の部材を取り囲むシリコンゲルマニウム領域とを有し、アルミニウムとシリコンとゲルマニウムの全量に対してシリコンとゲルマニウムの総量を 20～70 atomic % の割合で含有する構造体からなる。

【0184】

(c) 工程：次に、該アルミニウムシリコンゲルマニウム構造体のアルミニウムをエッチングして細孔を形成する。アルミニウムシリコンゲルマニウム構造体にシリコンゲルマニウムに比べてアルミニウムを溶かしやすい酸あるいはアルカリを用いたウエットエッチングを施すと、アルミニウムを含む柱状の部材からアルミニウムがエッチングされて細孔が形成される。

なお、上記アルミニウムをエッチングとは、実質的にアルミニウムが除去されればよい。

【0185】

図 1 9 は、本発明のシリコンゲルマニウム多孔質体の製造方法の他の実施態様を示す工程図である。図 1 9 において、本発明のシリコンゲルマニウム多孔質体の製造方法は、下記の (a) 工程～(d) 工程を有することを特徴とする。

【0186】

(a) 工程：まずアルミニウムとシリコンとゲルマニウムを用意する。

(b) 工程：次に、該アルミニウムとシリコンとゲルマニウムを非平衡状態で物質を形成する成膜法を用いて、基板上にアルミニウムシリコンゲルマニウム構造体を形成する。成膜されたアルミニウムシリコンゲルマニウム構造体は、アル



ミニウムを含む柱状の部材と該柱状の部材を取り囲むシリコンゲルマニウム領域とを有し、アルミニウムとシリコンとゲルマニウムの全量に対してシリコンとゲルマニウムの総量を 20～70 atomic% の割合で含有する構造体からなる。

【0187】

(c) 工程：次に、該アルミニウムシリコンゲルマニウム構造体のアルミニウムをエッチングして細孔を形成する。アルミニウムシリコンゲルマニウム構造体に酸あるいはアルカリを用いたウエットエッチングを施すと、アルミニウムを含む柱状の部材からアルミニウムがエッチングされて細孔が形成される。

【0188】

(d) 工程：さらに、シリコンゲルマニウムを溶かす酸あるいはアルカリを用いたウエットエッチングを行なって、形成された細孔の孔径を広げる。

【0189】

次に、本発明のシリコンゲルマニウム多孔質体の製造方法を図面に基づいて説明する。

図 20 は本発明のシリコンゲルマニウム多孔質体の製造方法の一例を示す説明図である。図 20 の (a) ～ (d) の順に追って説明する。

以下の工程 (a) ～ (d) は、図 20 の (a) ～ (d) に対応する。

【0190】

(a) 工程：アルミニウムとシリコンとゲルマニウムを用意する工程

原料としてのシリコンとゲルマニウム及びアルミニウムを、例えば、図 21 に示すように、アルミニウムのターゲット（基板）212 上にシリコンチップ及びゲルマニウムチップ 213 を配置する。

【0191】

(b) 工程：アルミニウムシリコンゲルマニウム構造体の形成

次に、基板上にアルミニウムシリコンゲルマニウム構造体を形成する。ここでは、非平衡状態で物質を形成する成膜法として、スパッタリング法を用いた例を示す。

【0192】



基板 2 2 2 上に、非平衡状態で物質を形成する成膜法であるマグネトロンスパッタリング法により、アルミニウムシリコンゲルマニウム構造体 2 2 3 を形成する。アルミニウムシリコンゲルマニウム構造体 2 2 3 は、アルミニウムを主成分とする組成からなるアルミニウムを含む柱状の部材 2 2 1 と、その周囲のシリコンとゲルマニウムを主成分とするシリコンゲルマニウム領域 2 2 4 から構成される。

## 【 0 1 9 3 】

図 2 1 を用いて、非平衡状態で成膜する方法として、スパッタリング法を用いてアルミニウムシリコンゲルマニウム混合体を成膜する方法について説明する。なお、図 2 1 において、2 1 1 が基板、2 1 2 がアルミニウムのスパッタリングターゲットである。スパッタリング法を用いる場合は、再現性良く、任意の組成比をもったアルミニウムシリコンゲルマニウム構造体を形成できる。

## 【 0 1 9 4 】

図 2 1 に示したように、基板 2 1 1 上に、非平衡状態で物質を形成する成膜法であるマグネトロンスパッタリング法により、アルミニウムシリコンゲルマニウム構造体を形成する。

## 【 0 1 9 5 】

原料としてのシリコンとゲルマニウム及びアルミニウムは、図 2 1 のようにアルミニウムのターゲット基板 2 1 2 上にシリコンチップ及びゲルマニウムチップ 2 1 3 を配することで達成される。シリコンチップ及びゲルマニウムチップは、図 2 1 では、複数に分けて配置しているが、勿論これに限定されるものではなく、所望の成膜が可能であれば、1 つであっても良い。但し、均一なアルミニウムを含む柱状の部材をシリコンゲルマニウム領域内に均一に分散させるには、基板 2 1 1 に対象に配置しておくのがよい。

## 【 0 1 9 6 】

また、所定量のアルミニウムとシリコンとゲルマニウムとの粉末を焼成して作製したアルミニウムシリコンゲルマニウム焼成物を成膜のターゲット材として用いることもできる。

## 【 0 1 9 7 】



また、アルミニウムターゲットとシリコンターゲットとゲルマニウムターゲットを別々に用意し、同時に各々のターゲットをスパッタリングする方法を用いても良い。

## 【 0 1 9 8 】

形成される膜中のシリコンとゲルマニウムの総量は、アルミニウムとシリコンとゲルマニウムの全量に対して  $20 \sim 70 \text{ atomic} \%$  であり、好ましくは  $25 \sim 65 \text{ atomic} \%$ 、さらに好ましくは  $30 \sim 60 \text{ atomic} \%$  である。シリコンとゲルマニウムの総量が斯かる範囲内であれば、シリコンゲルマニウム領域内にアルミニウムの柱状の部材が分散したアルミニウムシリコンゲルマニウム構造体を得られる。

## 【 0 1 9 9 】

上記のアルミニウムとシリコンゲルマニウムの割合を示す  $\text{atomic} \%$  とは、シリコンゲルマニウムとアルミニウムの原子の数の割合を示し、 $\text{atom} \%$  あるいは  $\text{at.} \%$  とも記載され、例えば誘導結合型プラズマ発光分析法 (ICP 法) でアルミニウムシリコンゲルマニウム構造体中のシリコンゲルマニウムとアルミニウムの量を定量分析したときの値である。

## 【 0 2 0 0 】

なお、上記のシリコンとアルミニウムとゲルマニウムの全量に対するシリコンとゲルマニウムの総量の割合とは、シリコンの量を  $\text{Si}$ 、ゲルマニウムの量を  $\text{Ge}$ 、アルミニウムの量を  $\text{Al}$  としたときに、 $(\text{Si} + \text{Ge}) / (\text{Si} + \text{Ge} + \text{Al}) \times 100$  で表される値のことである。つまり、 $\text{Si} + \text{Ge} + \text{Al}$  の合計を  $100 \text{ atomic} \%$  としたときに、その中の  $\text{Si} + \text{Ge}$  の割合である。

## 【 0 2 0 1 】

また、基板温度としては、 $300^\circ\text{C}$  以下であり、好ましくは  $200^\circ\text{C}$  以下であるのがよい。

## 【 0 2 0 2 】

なお、このような方法でアルミニウムシリコンゲルマニウム構造体を形成すると、アルミニウムとシリコンとゲルマニウムの混合物が準安定状態の共晶型組織となり、アルミニウムがシリコンゲルマニウムマトリックス内に数から数十  $\text{nm}$



レベルのナノ構造体（柱状の部材）を形成し、自己組織的に分離する。そのときのアルミニウムはほぼ円柱状形状であり、その孔径は1～20 nmであり、間隔は5～30 nmである。

#### 【0203】

アルミニウムシリコンゲルマニウム構造体のシリコンゲルマニウムの総量は、例えばアルミニウムターゲット上に置くシリコンチップ及びゲルマニウムチップの量を変えることで制御できる。

#### 【0204】

また、非平衡状態で成膜を行う場合、特にスパッタリング法の場合は、アルゴンガスを流したときの反応装置内の圧力は、0.2～1 Pa程度が好ましい。また、プラズマを形成するための出力は4インチターゲットでは、150～1000 W程度が好ましい。しかし、特に、これに限定されるものではなく、アルゴンプラズマが安定に形成される圧力及び出力であればよい。

#### 【0205】

基板としては、例えば石英ガラスやプラスチックをはじめとする絶縁体基板やシリコンやガリウム砒素をはじめとする半導体基板などの基板、金属基板や、これらの基板の上に1層以上の膜を形成したものが挙げられる。なお、アルミニウムシリコンゲルマニウム構造体の形成に不都合がなければ、基板の材質、厚さ、機械的強度などは特に限定されるものではない。また、基板の形状としては平滑な板状のものに限らず、曲面を有するもの、表面にある程度の凹凸や段差を有するものなどが挙げられるが、アルミニウムシリコンゲルマニウム構造体に不都合がなければ、特に限定されるものではない。

#### 【0206】

非平衡状態で物質を形成する成膜法は、スパッタリング法が好ましいが抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着（EB蒸着）をはじめとする任意の非平衡状態で物質を形成する成膜法が適用可能である。

#### 【0207】

また、成膜する方法としては、シリコンとゲルマニウムとアルミニウムを同時に形成する同時成膜プロセスを用いても良いし、シリコンとゲルマニウムとアル



ミニウムを数原子層つつ積層する積層成膜プロセスを用いてもよい。

#### 【0208】

上記の様にして成膜されたアルミニウムシリコンゲルマニウム構造体23は、アルミニウムを主成分とする組成からなるアルミニウムを含む柱状の部材21と、その周囲のシリコンとゲルマニウムを主成分とするシリコンゲルマニウム領域24を備える。

#### 【0209】

アルミニウムを含有する柱状の部材221の組成は、アルミニウムを主成分とするが、柱状構造の微細構造体を得られていれば、シリコン、ゲルマニウム、水素、酸素、アルゴン、窒素などの他の元素を含有していてもよい。なお、主成分とは、柱状の部材の成分構成比においてアルミニウムの割合が80 atomic %以上、好ましくは90 atomic %以上が望ましい。

#### 【0210】

また、アルミニウムを含む柱状の部材の周囲を取り囲んでいるシリコンゲルマニウム領域24の組成は、シリコンとゲルマニウムを主成分とするが、柱状構造の微細構造体を得られていれば、アルミニウム、酸素、アルゴン、窒素、水素、炭素などの各種の元素を含有してもよい。なお、主成分とは、シリコンゲルマニウム領域の成分構成比においてシリコンとゲルマニウムの総量の割合が80 atomic %以上、好ましくは90 atomic %以上が望ましい。

#### 【0211】

##### (c) 工程：細孔形成工程

上記のアルミニウムシリコンゲルマニウム構造体中のアルミニウム領域（アルミニウムを含む柱状の部材領域）のみを選択的にエッチングを行う。その結果、アルミニウムシリコンゲルマニウム構造体には、細孔を有するシリコンゲルマニウム領域のみが残り、シリコンゲルマニウム多孔質体が形成される。なお、シリコンゲルマニウム多孔質体中の細孔は、間隔2Rが20 nm以下、孔径2rが30 nm以下であるが、好ましくは、細孔の孔径2rは1～15 nmであり、その間隔2Rは5～20 nmである。また、長さLは0.5 nm～数μm、好ましくは2 nm～1000 nmの範囲である。



## 【 0 2 1 2 】

エッチングに用いる溶液は、例えばアルミニウムを溶かしシリコンとゲルマニウムの混合物をほとんど溶解しない、りん酸、硫酸、塩酸、クロム酸溶液などの酸が挙げられるが、エッチングによる細孔形成に不都合がなければ水酸化ナトリウムなどのアルカリを用いることができ、特に酸の種類やアルカリの種類に限定されるものではない。また、数種類の酸溶液やあるいは数種類のアルカリ溶液を混合したものを用いてもかまわない。またエッチング条件は、例えば、溶液温度、濃度、時間などは、作製するシリコンゲルマニウム多孔質体に応じて、適宜設定することができる。

## 【 0 2 1 3 】

(d) 工程：細孔径の拡大工程：

さらに上記シリコンゲルマニウム多孔質体に対してシリコンとゲルマニウムの混合物を溶解する酸溶液、例えばフッ化水素を薄めた溶液など、あるいはアルカリ溶液、例えば水酸化ナトリウムなど、の中に浸すポアワイド処理により、適宜、細孔径を広げることができる。この溶液も特に細孔の拡大に問題がなければどのような酸及びアルカリを用いてもよい。また、数種類の酸溶液やあるいは数種類のアルカリ溶液を混合したものを用いてもよい。

## 【 0 2 1 4 】

また細孔の孔径拡大（ポアワイド処理）条件は、例えば、溶液温度、濃度、時間などは、作製する細孔の大きさに応じて、適宜設定することができる。

## 【 0 2 1 5 】

## 【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。

## 【 0 2 1 6 】

本発明の第 1 - 1 および第 2 - 1 の発明のシリコン多孔質体およびその製造方法の実施例

## 実施例 1

本実施例は平均間隔  $2R$  が  $8\text{ nm}$  であり、平均孔径  $2r$  が  $5\text{ nm}$  であり、長さ  $L$  が  $200\text{ nm}$  である細孔を有するシリコン多孔質体を形成した例を示す。



## 【0217】

図4 (b) に示すように、ガラス基板上に、マグネトロンスパッタ法を用いて、シリコンをアルミニウムとシリコンの全量に対して37 atomic %含んだアルミニウムシリコン構造体を約200 nmの厚さに形成した。ターゲットには、直径が4 インチ (101.6 mm) の円形のアルミニウムターゲット上に、15 mm角のシリコンチップを6枚置いたものを用いた。スパッタ条件は、RF電源を用いて、Ar流量: 50 sccm、放電圧力: 0.7 Pa、投入電力: 1 kWとした。また、基板温度は室温 (25℃) とした。

## 【0218】

なお、ここではターゲットとして、アルミニウムターゲット上にシリコンチップを6枚置いたものを用いたが、シリコンチップの枚数はこれに限定されるものではなく、スパッタ条件により変化し、アルミニウムシリコン構造体の組成がシリコン含有量約37 atomic %近辺になれば良い。また、ターゲットはアルミニウムターゲット上にシリコンチップを置いたものに限定したものではなく、シリコンターゲット上にアルミニウムチップを置いたものでも良いし、シリコンとアルミニウムを焼結したターゲットを用いても良い。

## 【0219】

なお、FE-SEM (電界放出走査型電子顕微鏡) にて、アルミニウムシリコン構造体を観察した。基板斜め上方向から見た表面の形状は図4 (b) のように、シリコン領域に囲まれた円形のアルミニウムを含む柱状の部材が二次元的に配列していた。アルミニウムを含む柱状の部材部分の孔径は5 nmであり、その平均中心間隔は8 nmであった。また、断面をFE-SEMにて観察した所、長さは200 nmであり、それぞれのアルミニウムを含む柱状の部材はお互いに独立していた。

## 【0220】

このようなシリコンをアルミニウムとシリコンの全量に対して37 atomic %含んだアルミニウムシリコン構造体を濃硫酸98%溶液中にて24時間浸し、アルミニウム柱状構造部分のみを選択的にエッチングして細孔を形成した。この結果、シリコン多孔質体が作製された。



## 【 0 2 2 1 】

次に、F E - S E M（電界放出走査型電子顕微鏡）にて、濃硫酸エッチングしたアルミニウムシリコン構造体（シリコン多孔質体）を観察した。基板斜め上方から見た表面の形状は図 6 のように、シリコン領域 3 3 に囲まれた細孔 3 2 が二次元的に配列していた。細孔の孔径  $2r$  は  $5\text{ nm}$  であり、その平均間隔  $2R$  は約  $8\text{ nm}$  であった。また、断面を F E - S E M にて観察した所、長さ  $L$  は  $200\text{ nm}$  であり、それぞれの細孔部分はシリコンにより隔たれておりお互いに独立していた。また、細孔と基板の間には被膜の形成はなく、観察できず、直接つながっていた。

## 【 0 2 2 2 】

なお、作製した試料を X 線回折法で測定した所、シリコンは非晶質であった。シリコン領域中のシリコンとアルミニウムの全量に対するシリコンの含有量は、 $90\text{ atomic\%}$  程度であった。

## 【 0 2 2 3 】

## 実施例 2

本実施例は平均間隔  $2R$  が  $7\text{ nm}$  であり、平均孔径  $2r$  が  $5\text{ nm}$  であり、長さ  $L$  が  $200\text{ nm}$  である細孔を有するシリコン多孔質体を形成した例を示す。

## 【 0 2 2 4 】

図 4（b）に示すように、ガラス基板上に、マグネトロンスパッタ法を用いて、シリコンをアルミニウムとシリコンの全量に対して  $45\text{ atomic\%}$  含んだアルミニウムシリコン構造体を約  $200\text{ nm}$  の厚さに形成した。ターゲットには、直径が 4 インチ（ $101.6\text{ mm}$ ）の円形のアルミニウムターゲット上に  $15\text{ mm}$  角のシリコンチップを 8 枚置いたものを用いた。スパッタ条件は、R F 電源を用いて、A r 流量： $50\text{ sccm}$ 、放電圧力： $0.7\text{ Pa}$ 、投入電力： $1\text{ kW}$  とした。また、基板温度は室温とした。

## 【 0 2 2 5 】

なお、ここではターゲットとして、アルミニウムターゲット上にシリコンチップを 8 枚置いたものを用いたが、シリコンチップの枚数はこれに限定されるものではなく、スパッタ条件により変化し、アルミニウムシリコン構造体の組成がシ



リコン含有量約 4 5 a t o m i c % 近辺になれば良い。また、ターゲットはアルミニウムターゲット上にシリコンチップを置いたものに限定したものではなく、シリコンターゲット上にアルミニウムチップを置いたものでも良いし、シリコンとアルミニウムを焼結したターゲットを用いても良い。

#### 【 0 2 2 6 】

また、F E - S E M (電界放出走査型電子顕微鏡) にて、アルミニウムシリコン構造体を観察した。基板斜め上方向から見た表面の形状は図 4 ( b ) のように、シリコン領域に囲まれた円形のアルミニウム柱状構造が二次元的に配列していた。アルミニウム部分の平均孔径は約 3 n m であり、その平均間隔は約 7 n m であった。また、断面を F E - S E M にて観察した所、長さは 2 0 0 n m であり、それぞれのアルミニウム柱状構造部分はお互いに独立していた。

#### 【 0 2 2 7 】

このようなシリコンをアルミニウムとシリコンの全量に対して 4 5 a t o m i c % 含んだアルミニウムシリコン構造体を濃硫酸 9 8 % 中にて 2 4 時間浸し、アルミニウム柱状構造部分のみを選択的にエッチングして細孔を形成した。この結果、シリコン多孔質体が作製された。

#### 【 0 2 2 8 】

また、作製されてシリコン多孔質体を F E - S E M (電界放出走査型電子顕微鏡) にて観察した。基板斜め上方向から見た表面の形状は図 4 ( c ) のように、シリコンに囲まれた細孔が二次元的に配列していた。細孔部分の平均孔径は約 3 n m であり、その平均間隔は約 7 n m であった。また、断面を F E - S E M にて観察した所、長さは 2 0 0 n m であり、それぞれの細孔部分はお互いに独立していた。

#### 【 0 2 2 9 】

次に、細孔の孔径を拡大するために、2 5 ℃ に保った水酸化ナトリウム 1 m o l / l 中に 3 0 分間浸し、孔径の拡大を行った。

#### 【 0 2 3 0 】

次に、孔径を拡大処理を行ったシリコン多孔質体を F E - S E M (電界放出走査型電子顕微鏡) にて観察した。基板斜め上方向から見た表面の形状は図 7 のよ



うに、シリコン領域 4 3 に囲まれた細孔 4 2 が二次元的に配列していた。細孔の孔径  $2r$  は 5 nm であり、その平均間隔  $2R$  は 7 nm であった。また、断面を F E - S E M にて観察した所、長さ  $L$  は 2 0 0 nm であり、それぞれの細孔部分はシリコンにより隔たれておりお互いに独立していた。また、細孔と基板の間には被膜の形成はなく直接つながっていた。

#### 【 0 2 3 1 】

なお、作製した試料を X 線回折法で測定した所、シリコンの結晶ピークは確認できず、シリコンは非晶質であった。シリコン領域中のアルミニウムとシリコンの全量に対するシリコンの含有量は、約 9 0 a t o m i c % であった。

#### 【 0 2 3 2 】

##### 実施例 3

本実施例は平均間隔  $2R$  が 8 nm であり、平均孔径  $2r$  が 5 nm、長さ  $L$  が 1 0 nm である細孔を有するシリコン多孔質体を形成した例を示す。

#### 【 0 2 3 3 】

図 4 ( b ) に示すように、ガラス基板上に、マグネトロンスパッタ法を用いて、シリコンをアルミニウムとシリコンの全量に対して 3 7 a t o m i c % 含んだアルミニウムシリコン構造体を約 1 0 nm の厚さに形成した。ターゲットには、直径が 4 インチ ( 1 0 1 . 6 mm ) の円形のアルミニウムターゲット上に 1 5 mm 角のシリコンチップを 6 枚置いたものを用いた。スパッタ条件は、R F 電源を用いて、A r 流量 : 5 0 s c c m 、放電圧力 : 0 . 7 P a 、投入電力 : 1 k W とした。また、基板温度は室温とした。

#### 【 0 2 3 4 】

なお、ここではターゲットとして、アルミニウムターゲット上にシリコンチップを 6 枚置いたものを用いたが、シリコンチップの枚数はこれに限定されるものではなく、スパッタ条件により変化し、アルミニウムシリコン構造体の組成がシリコン含有量約 3 7 a t o m i c % 近辺になれば良い。また、ターゲットはアルミニウムターゲット上にシリコンチップを置いたものに限定了なものではなく、シリコンターゲット上にアルミニウムチップを置いたものでも良いし、シリコンとアルミニウムを焼結したターゲットを用いても良い。



## 【 0 2 3 5 】

なお、FE-SEM（電界放出走査型電子顕微鏡）にて、アルミニウムシリコン構造体を観察した。基板斜め上方向から見た表面の形状は図4（b）のように、シリコン領域に囲まれた円形のアルミニウムを含む柱状の部材が二次元的に配列していた。アルミニウムを含む柱状の部材の孔径は5 nmであり、その平均中心間隔は8 nmであった。また、断面をFE-SEMにて観察した所、長さは10 nmであり、それぞれのアルミニウム柱状部材はお互いに独立していた。

## 【 0 2 3 6 】

このようなシリコンをアルミニウムとシリコンの全量に対して37 atomic %含んだアルミニウムシリコン構造体を濃硫酸98%溶液中にて1時間浸し、アルミニウム柱状部材のみを選択的にエッチングして細孔を形成した。この結果、シリコン多孔質体が作製された。

## 【 0 2 3 7 】

次に、FE-SEM（電界放出走査型電子顕微鏡）にて、濃硫酸エッチングしたアルミニウムシリコン構造体（シリコン多孔質体）を観察した。基板斜め上方向から見た表面の形状は図8のように、シリコン領域73に囲まれた細孔72が二次元的に配列していた。細孔の孔径は5 nmであり、その平均間隔は約8 nmであった。また、断面をFE-SEMにて観察した所、長さは10 nmであり、それぞれの細孔部分はシリコン領域により隔たれており互いに独立していた。また、細孔と基板の間には被膜の形成はなく直接つながっていた。

## 【 0 2 3 8 】

なお、X線回折法で作製した試料を測定した所、シリコンの結晶ピークは確認できず、シリコンは非晶質であった。シリコン領域中のシリコンとアルミニウムの全量に対するシリコンの含有量は、約90 atomic %であった。

## 【 0 2 3 9 】

上記の各実施例に示した様に、本発明は、非平衡状態で物質を形成する成膜法を用いて、アルミニウムを含む柱状の部材と該柱状の部材を取り囲むシリコン領域とを有し、アルミニウムに対してシリコンを20 atomic %以上、70 atomic %以下含有するアルミニウムシリコン構造体を形成し、アルミニウム



シリコン構造体中のアルミニウムを含む柱状の部材部分のみを選択的にエッチングすることにより、平均孔径が20 nm以下、平均間隔が30 nm以下のシリコン領域により互いに分離された細孔を有するシリコン多孔質体を形成できる。

#### 【0240】

また、アルミニウムとシリコンの全量に対するシリコン含有量を調整することで、細孔の大きさ、間隔の制御が可能であり、基板に対して垂直またはほぼ垂直な細孔を大面積に配置したシリコン多孔質体を作製することが可能になる。

#### 【0241】

本発明の第1-2および第2-2の発明のゲルマニウム多孔質体およびその製造方法の実施例

##### 実施例4

本実施例は平均間隔2Rが15 nmであり、平均孔径2rが10 nmであり、長さLが200 nmである細孔を有するゲルマニウム多孔質体を形成した例を示す。

#### 【0242】

図12(b)に示すように、ガラス基板上に、マグネトロンスパッタ法を用いて、ゲルマニウムをアルミニウムとゲルマニウムの全量に対して37 atomic %含んだアルミニウムゲルマニウム構造体を約200 nmの厚さに形成した。ターゲットには、直径が4インチ(101.6 mm)の円形のアルミニウムターゲット上に、15 mm角のゲルマニウムチップを4枚置いたものを用いた。スパッタ条件は、RF電源を用いて、Ar流量: 50 sccm、放電圧力: 0.7 Pa、投入電力: 300 Wとした。また、基板温度は室温(25℃)とした。

#### 【0243】

なお、ここではターゲットとして、アルミニウムターゲット上にゲルマニウムチップを4枚置いたものを用いたが、ゲルマニウムチップの枚数はこれに限定されるものではなく、スパッタ条件により変化し、アルミニウムゲルマニウム構造体の組成がゲルマニウム含有量約37 atomic %近辺になれば良い。また、ターゲットはアルミニウムターゲット上にゲルマニウムチップを置いたものに限定的なものではなく、ゲルマニウムターゲット上にアルミニウムチップを置いた



ものでも良いし、ゲルマニウムとアルミニウムの粉末を焼結したターゲットを用いても良い。

#### 【 0 2 4 4 】

なお、FE-SEM（電界放出走査型電子顕微鏡）にて、アルミニウムゲルマニウム構造体を観察した。基板斜め上方向から見た表面の形状は図 1 2（b）のように、ゲルマニウム領域に囲まれた断面がほぼ円形のアルミニウムを含む柱状の部材が二次元的に配列していた。アルミニウムを含む柱状の部材部分の孔径は 1 0 n m であり、その平均中心間隔は 1 5 n m であった。また、断面を FE-SEM にて観察した所、長さは 2 0 0 n m であり、それぞれのアルミニウムを含む柱状の部材はお互いに独立していた。

#### 【 0 2 4 5 】

このようなゲルマニウムをアルミニウムとゲルマニウムの全量に対して 3 7 a t o m i c % 含んだアルミニウムゲルマニウム構造体を濃硫酸 9 8 % 溶液中にて 2 4 時間浸し、アルミニウム柱状構造部分のみを選択的にエッチングして細孔を形成した。この結果、ゲルマニウム多孔質体が作製された。

#### 【 0 2 4 6 】

次に、FE-SEM（電界放出走査型電子顕微鏡）にて、濃硫酸エッチングしたアルミニウムゲルマニウム構造体（ゲルマニウム多孔質体）を観察した。基板斜め上方向から見た表面の形状は図 1 4 のように、ゲルマニウム領域 1 3 3 に囲まれた細孔 1 3 2 が二次元的に配列していた。細孔の孔径  $2r$  は 1 0 n m であり、その平均間隔  $2R$  は約 1 5 n m であった。また、断面を FE-SEM にて観察した所、長さ  $L$  は 2 0 0 n m であり、それぞれの細孔部分はゲルマニウムにより隔たれておりお互いに独立していた。

#### 【 0 2 4 7 】

なお、作製した試料を X 線回折法で測定した所、ゲルマニウムは非晶質であった。ゲルマニウム領域中のゲルマニウムとアルミニウムに対するゲルマニウムの含有量は、約 9 0 a t o m i c % 程度であった。

#### 【 0 2 4 8 】

実施例 5



本実施例は平均間隔  $2R$  が  $15\text{ nm}$  であり、平均孔径  $2r$  が  $12\text{ nm}$  であり、長さ  $L$  が  $200\text{ nm}$  である細孔を有するゲルマニウム多孔質体を形成した例を示す。

#### 【0249】

図12(b)に示すように、ガラス基板上に、マグネトロンスパッタ法を用いて、ゲルマニウムをアルミニウムとゲルマニウムの全量に対して  $37\text{ atomic\%}$  含んだアルミニウムゲルマニウム構造体を約  $200\text{ nm}$  の厚さに形成した。ターゲットには、直径が4インチ ( $101.6\text{ mm}$ ) の円形のアルミニウムターゲット上に  $15\text{ mm}$  角のゲルマニウムチップを4枚置いたものを用いた。スパッタ条件は、RF電源を用いて、Ar流量： $50\text{ sccm}$ 、放電圧力： $0.7\text{ Pa}$ 、投入電力： $300\text{ W}$ とした。また、基板温度は室温とした。

#### 【0250】

なお、ここではターゲットとして、アルミニウムターゲット上にゲルマニウムチップを4枚置いたものを用いたが、ゲルマニウムチップの枚数はこれに限定されるものではなく、スパッタ条件により変化し、アルミニウムゲルマニウム構造体の組成がゲルマニウム含有量約  $37\text{ atomic\%}$  近辺になれば良い。また、ターゲットはアルミニウムターゲット上にゲルマニウムチップを置いたものに限定的なものではなく、ゲルマニウムターゲット上にアルミニウムチップを置いたものでも良いし、ゲルマニウムとアルミニウムを焼結したターゲットを用いても良い。

#### 【0251】

また、FE-SEM（電界放出走査型電子顕微鏡）にて、アルミニウムゲルマニウム構造体を観察した。基板斜め上方向から見た表面の形状は図12(b)のように、ゲルマニウム領域に囲まれた円形のアルミニウム柱状構造が二次元的に配列していた。アルミニウム部分の平均孔径は約  $10\text{ nm}$  であり、その平均間隔は約  $15\text{ nm}$  であった。また、断面をFE-SEMにて観察した所、長さは  $200\text{ nm}$  であり、それぞれのアルミニウム柱状構造部分はお互いに独立していた。

#### 【0252】

このようなゲルマニウムをアルミニウムとゲルマニウムの全量に対して  $37\text{ a}$



t o m i c % 含んだアルミニウムゲルマニウム構造体を濃硫酸 9 8 % 中にて 2 4 時間浸し、アルミニウム柱状構造部分のみを選択的にエッチングして細孔を形成した。この結果、ゲルマニウム多孔質体が作製された。

## 【 0 2 5 3 】

また、作製されてゲルマニウム多孔質体を F E - S E M (電界放出走査型電子顕微鏡) にて観察した。基板斜め上方向から見た表面の形状は図 1 2 (c) のように、ゲルマニウムに囲まれた細孔が二次元的に配列していた。細孔部分の平均孔径は約 1 0 n m であり、その平均間隔は約 1 5 n m であった。また、断面を F E - S E M にて観察した所、長さは 2 0 0 n m であり、それぞれの細孔部分はお互いに独立していた。

## 【 0 2 5 4 】

次に、細孔の孔径を拡大するために、2 5 ℃ に保った水酸化ナトリウム 1 m o l / l 中に 1 5 分間浸し、孔径の拡大を行った。

## 【 0 2 5 5 】

次に、孔径を拡大処理を行ったゲルマニウム多孔質体を F E - S E M (電界放出走査型電子顕微鏡) にて観察した。基板斜め上方向から見た表面の形状は図 1 5 のように、ゲルマニウム領域 1 4 3 に囲まれた細孔 1 4 2 が二次元的に配列していた。細孔の孔径  $2 r$  は 1 2 n m であり、その平均間隔  $2 R$  は 1 5 n m であった。また、断面を F E - S E M にて観察した所、長さ  $L$  は 2 0 0 n m であり、それぞれの細孔部分はゲルマニウムにより隔たれておりお互いに独立していた。

## 【 0 2 5 6 】

なお、作製した試料を X 線回折法で測定した所、ゲルマニウムの結晶を示すピークは確認できず、ゲルマニウムは非晶質であった。ゲルマニウム領域中のアルミニウムとゲルマニウムの全量に対するゲルマニウムの含有量は、約 9 0 a t o m i c % であった。

## 【 0 2 5 7 】

## 実施例 6

本実施例は平均間隔  $2 R$  が 1 5 n m であり、平均孔径  $2 r$  が 1 0 n m、長さ  $L$  が 1 0 n m である細孔を有するゲルマニウム多孔質体を形成した例を示す。



## 【 0 2 5 8 】

図 1 2 ( b ) に示すように、ガラス基板上に、マグネトロンスパッタ法を用いて、ゲルマニウムをアルミニウムとゲルマニウムの全量に対して 3 0 a t o m i c % 含んだアルミニウムゲルマニウム構造体を約 1 0 n m の厚さに形成した。ターゲットには、直径が 4 インチ ( 1 0 1 . 6 m m ) の円形のアルミニウムターゲット上に 1 5 m m 角のゲルマニウムチップを 3 枚置いたものを用いた。スパッタ条件は、R F 電源を用いて、A r 流量 : 5 0 s c c m 、放電圧力 : 0 . 7 P a 、投入電力 : 3 0 0 W とした。また、基板温度は室温とした。

## 【 0 2 5 9 】

なお、ここではターゲットとして、アルミニウムターゲット上にゲルマニウムチップを 3 枚置いたものを用いたが、ゲルマニウムチップの枚数はこれに限定されるものではなく、スパッタ条件により変化し、アルミニウムゲルマニウム構造体の組成がゲルマニウム含有量約 3 0 a t o m i c % 近辺になれば良い。また、ターゲットはアルミニウムターゲット上にゲルマニウムチップを置いたものに限定したものではなく、ゲルマニウムターゲット上にアルミニウムチップを置いたものでも良いし、ゲルマニウムとアルミニウムを焼結したターゲットを用いても良い。

## 【 0 2 6 0 】

なお、F E - S E M ( 電界放出走査型電子顕微鏡 ) にて、アルミニウムゲルマニウム構造体を観察した。基板斜め上方向から見た表面の形状は図 1 2 ( b ) のように、ゲルマニウム領域に囲まれた円形のアルミニウムを含む柱状の部材が二次元的に配列していた。アルミニウムナノ構造体部分の孔径は 1 2 n m であり、その平均中心間隔は 1 5 n m であった。また、断面を F E - S E M にて観察した所、長さは 1 0 n m であり、それぞれのアルミニウム柱状構造部分はお互いに独立していた。

## 【 0 2 6 1 】

このようなゲルマニウムをアルミニウムとゲルマニウムの全量に対して 3 0 a t o m i c % 含んだアルミニウムゲルマニウム構造体を濃硫酸 9 8 % 溶液中にて 1 2 時間浸し、アルミニウム柱状構造部分のみを選択的にエッチングして細孔を



形成した。この結果、ゲルマニウム多孔質体が作製された。

【 0 2 6 2 】

次に、F E - S E M（電界放出走査型電子顕微鏡）にて、りん酸エッチングしたアルミニウムゲルマニウム構造体（ゲルマニウム多孔質体）を観察した。基板斜め上方向から見た表面の形状は図 1 6 のように、ゲルマニウム領域 1 7 3 に囲まれた細孔 1 7 2 が二次元的に配列していた。細孔の孔径は 1 2 n m であり、その平均間隔は約 1 5 n m であった。また、断面を F E - S E M にて観察した所、長さは 1 0 n m であり、それぞれの細孔部分はゲルマニウム領域により隔たれており互いに独立していた。

【 0 2 6 3 】

なお、X 線回折法で作製した試料を測定した所、ゲルマニウムは非晶質であった。ゲルマニウム領域中のアルミニウムとゲルマニウムの全量に対するゲルマニウムの含有量は、約 9 0 a t o m i c % であった。

【 0 2 6 4 】

上記の各実施例に示した様に、本発明は、非平衡状態で物質を形成する成膜法を用いて、アルミニウムを含む柱状の部材と該柱状の部材を取り囲むゲルマニウム領域とを有し、アルミニウムに対してゲルマニウムを 2 0 a t o m i c % 以上、7 0 a t o m i c % 以下含有するアルミニウムゲルマニウム構造体を形成し、アルミニウムゲルマニウム構造体中のアルミニウムを含む柱状の部材部分のみを選択的にエッチングすることにより、平均孔径が 2 0 n m 以下、平均間隔が 3 0 n m 以下のゲルマニウム領域により互いに分離された細孔を有するゲルマニウム多孔質体を形成できる。

【 0 2 6 5 】

また、アルミニウムとゲルマニウムの全量に対するゲルマニウム含有量を調整することで、細孔の大きさ、間隔の制御が可能であり、基板に対して垂直またはほぼ垂直な細孔を大面積に配置したゲルマニウム多孔質体を作製することが可能になる。

【 0 2 6 6 】

本発明の第 1 - 3 および第 2 - 3 の発明のシリコンゲルマニウム多孔質体およ



びその製造方法の実施例

## 実施例 7

本実施例は平均間隔  $2R$  が  $10\text{ nm}$  であり、平均孔径  $2r$  が  $7\text{ nm}$  であり、長さ  $L$  が  $200\text{ nm}$  である細孔を有するシリコンゲルマニウム多孔質体を形成した例を示す。

## 【0267】

図 20 (b) に示すように、ガラス基板上に、マグネトロンスパッタ法を用いて、シリコンとゲルマニウムの総量をアルミニウムとシリコンとゲルマニウムの全量に対して  $38\text{ atomic\%}$  含んだアルミニウムシリコンゲルマニウム構造体を約  $200\text{ nm}$  の厚さに形成した。ターゲットには、直径が 4 インチ ( $101.6\text{ mm}$ ) の円形のアルミニウムターゲット上に、 $15\text{ mm}$  角のゲルマニウムチップとシリコンチップを各々 2 枚置いたものを用いた。スパッタ条件は、RF 電源を用いて、Ar 流量： $50\text{ sccm}$ 、放電圧力： $0.7\text{ Pa}$ 、投入電力： $300\text{ W}$  とした。また、基板温度は室温 ( $25^\circ\text{C}$ ) とした。

## 【0268】

なお、ここではターゲットとして、アルミニウムターゲット上にシリコンチップとゲルマニウムチップを各々 2 枚置いたものを用いたが、シリコンチップとゲルマニウムチップの枚数はこれに限定されるものではなく、スパッタ条件により変化し、アルミニウムシリコンゲルマニウム構造体の組成がシリコンゲルマニウム含有量約  $38\text{ atomic\%}$  近辺になれば良い。また、ターゲットはアルミニウムターゲット上にシリコンチップ及びゲルマニウムチップを置いたものに限定了なものではなく、シリコンターゲット上にゲルマニウムチップやアルミニウムチップを置いたものでも良いし、ゲルマニウムターゲット上にシリコンチップやアルミニウムチップを置いたものでも良いし、シリコンとゲルマニウムとアルミニウムの粉末を焼結したターゲットを用いても良い。

## 【0269】

なお、FE-SEM (電界放出走査型電子顕微鏡) にて、アルミニウムシリコンゲルマニウム構造体を観察した。基板斜め上方向から見た表面の形状は図 20 (b) のように、シリコンゲルマニウム領域に囲まれた断面がほぼ円形のアルミ



ニウムを含む柱状の部材が二次元的に配列していた。アルミニウムを含む柱状の部材部分の孔径は 7 nm であり、その平均中心間隔は 10 nm であった。また、断面を FE-SEM にて観察した所、長さは 200 nm であり、それぞれのアルミニウムを含む柱状の部材はお互いに独立していた。

#### 【0270】

このようなシリコンとゲルマニウムの総量をアルミニウムとシリコンとゲルマニウムの全量に対して 38 atomic % 含んだアルミニウムシリコンゲルマニウム構造体を濃硫酸 98 % 溶液中にて 24 時間浸し、アルミニウム柱状構造部分のみを選択的にエッチングして細孔を形成した。この結果、シリコンゲルマニウム多孔質体が作製された。

#### 【0271】

次に、FE-SEM（電界放出走査型電子顕微鏡）にて、濃硫酸エッチングしたアルミニウムシリコンゲルマニウム構造体（シリコンゲルマニウム多孔質体）を観察した。基板斜め上方向から見た表面の形状は図 22 のように、シリコンゲルマニウム領域 233 に囲まれた細孔 232 が二次元的に配列していた。細孔の孔径  $2r$  は 7 nm であり、その平均間隔  $2R$  は約 10 nm であった。また、断面を FE-SEM にて観察した所、長さ  $L$  は 200 nm であり、それぞれの細孔部分はシリコンとゲルマニウムの混合物により隔たれておりお互いに独立していた。

#### 【0272】

なお、作製した試料を X 線回折法で測定した所、シリコンゲルマニウム（シリコンとゲルマニウムの混合体）は非晶質であった。シリコンゲルマニウム領域中のシリコンとゲルマニウムとアルミニウムの全量に対するシリコンとゲルマニウムの合計の含有量は、約 90 atomic % 程度であった。

#### 【0273】

##### 実施例 8

本実施例は平均間隔  $2R$  が 10 nm であり、平均孔径  $2r$  が 8 nm であり、長さ  $L$  が 200 nm である細孔を有するシリコンゲルマニウム多孔質体を形成した例を示す。



## 【0274】

図20(b)に示すように、ガラス基板上に、マグネトロンスパッタ法を用いて、シリコンとゲルマニウムの総量をアルミニウムとシリコンとゲルマニウムの全量に対して38 atomic %含んだアルミニウムシリコンゲルマニウム構造体を約200 nmの厚さに形成した。ターゲットには、直径が4インチ(101.6 mm)の円形のアルミニウムターゲット上に15 mm角のシリコンチップとゲルマニウムチップを各々2枚置いたものを用いた。スパッタ条件は、RF電源を用いて、Ar流量: 50 sccm、放電圧力: 0.7 Pa、投入電力: 300 Wとした。また、基板温度は室温とした。

## 【0275】

なお、ここではターゲットとして、アルミニウムターゲット上にシリコンチップとゲルマニウムチップを各々2枚置いたものを用いたが、シリコン及びゲルマニウムチップの枚数はこれに限定されるものではなく、スパッタ条件により変化し、アルミニウムシリコンゲルマニウム構造体の組成がシリコンゲルマニウム含有量約38 atomic %近辺になれば良い。

## 【0276】

また、ターゲットはアルミニウムターゲット上にシリコンチップ及びゲルマニウムチップを置いたものに限定したものではなく、シリコンターゲット上にゲルマニウムチップやアルミニウムチップを置いたものでも良いし、ゲルマニウムターゲット上にシリコンチップやアルミニウムチップを置いたものでも良いし、シリコンとゲルマニウムとアルミニウムの粉末を焼結したターゲットを用いても良い。

## 【0277】

また、FE-SEM(電界放出走査型電子顕微鏡)にて、アルミニウムシリコンゲルマニウム構造体を観察した。基板斜め上方向から見た表面の形状は図20(b)のように、シリコンゲルマニウム領域に囲まれた円形のアルミニウム柱状構造が二次元的に配列していた。アルミニウム部分の平均孔径は約7 nmであり、その平均間隔は約10 nmであった。また、断面をFE-SEMにて観察した所、長さは200 nmであり、それぞれのアルミニウム柱状構造部分はお互いに



独立していた。

【 0 2 7 8 】

このようなシリコンとゲルマニウムの総量をアルミニウムとシリコンとゲルマニウムの全量に対して 3 8 a t o m i c % 含んだアルミニウムシリコンゲルマニウム構造体を濃硫酸 9 8 % 中にて 2 4 時間浸し、アルミニウム柱状構造部分のみを選択的にエッチングして細孔を形成した。この結果、シリコンゲルマニウム多孔質体が作製された。

【 0 2 7 9 】

また、作製されてシリコンゲルマニウム多孔質体を F E - S E M (電界放出走査型電子顕微鏡) にて観察した。基板斜め上方向から見た表面の形状は図 2 0 ( c ) のように、シリコンゲルマニウムに囲まれた細孔が二次元的に配列していた。細孔部分の平均孔径は約 7 n m であり、その平均間隔は約 1 0 n m であった。また、断面を F E - S E M にて観察した所、長さは 2 0 0 n m であり、それぞれの細孔部分はお互いに独立していた。

【 0 2 8 0 】

次に、細孔の孔径を拡大するために、2 5 ℃ に保った水酸化ナトリウム 1 m o l / l 中に 1 0 分間浸し、孔径の拡大を行った。

【 0 2 8 1 】

次に、孔径を拡大処理を行ったシリコンゲルマニウム多孔質体を F E - S E M (電界放出走査型電子顕微鏡) にて観察した。基板斜め上方向から見た表面の形状は図 2 3 のように、シリコンゲルマニウム領域 2 4 3 に囲まれた細孔 2 4 2 が二次元的に配列していた。細孔の孔径  $2 r$  は 8 n m であり、その平均間隔  $2 R$  は 1 0 n m であった。また、断面を F E - S E M にて観察した所、長さ  $L$  は 2 0 0 n m であり、それぞれの細孔部分はシリコンゲルマニウムにより隔たれておりお互いに独立していた。

【 0 2 8 2 】

なお、作製した試料を X 線回折法で測定した所、シリコンゲルマニウム (シリコンとゲルマニウムの混合物) は非晶質であった。シリコンゲルマニウム領域中のシリコンとゲルマニウムとアルミニウムの全量に対するシリコンとゲルマニウ



ムの総量の含有量は、約 9 0 a t o m i c % であった。

【 0 2 8 3 】

#### 実施例 9

本実施例は平均間隔 2 R が 8 n m であり、平均孔径 2 r が 6 n m、長さ L が 1 0 n m である細孔を有するシリコンゲルマニウム多孔質体を形成した例を示す。

【 0 2 8 4 】

図 2 0 ( b ) に示すように、ガラス基板上に、マグネトロンスパッタ法を用いて、シリコンとゲルマニウムの総量をアルミニウムとシリコンとゲルマニウムの全量に対して 3 3 a t o m i c % 含んだアルミニウムシリコンゲルマニウム構造体を約 1 0 n m の厚さに形成した。ターゲットには、直径が 4 インチ ( 1 0 1 . 6 m m ) の円形のアルミニウムターゲット上に 1 5 m m 角のシリコンチップを 3 枚、ゲルマニウムチップを 1 枚置いたものを用いた。スパッタ条件は、R F 電源を用いて、A r 流量 : 5 0 s c c m、放電圧力 : 0 . 7 P a、投入電力 : 3 0 0 W とした。また、基板温度は室温とした。

【 0 2 8 5 】

なお、ここではターゲットとして、アルミニウムターゲット上にシリコンチップを 3 枚ゲルマニウムチップを 1 枚置いたものを用いたが、シリコン及びゲルマニウムチップの枚数はこれに限定されるものではなく、スパッタ条件により変化し、アルミニウムシリコンゲルマニウム構造体の膜組成において、シリコンとゲルマニウムの総含有量が約 3 3 a t o m i c % 近辺になれば良い。

【 0 2 8 6 】

また、ターゲットはアルミニウムターゲット上にシリコンチップ及びゲルマニウムチップを置いたものに限定したものではなく、シリコンターゲット上にゲルマニウムチップやアルミニウムチップを置いたものでも良いし、ゲルマニウムターゲット上にシリコンチップやアルミニウムチップを置いたものでも良いし、シリコンとゲルマニウムとアルミニウムの粉末を焼結したターゲットを用いても良い。

【 0 2 8 7 】

なお、F E - S E M ( 電界放出走査型電子顕微鏡 ) にて、アルミニウムシリコ



ンゲルマニウム構造体を観察した。基板斜め上方向から見た表面の形状は図 2 0 (b) のように、シリコンゲルマニウム領域に囲まれた円形のアルミニウムを含む柱状の部材が二次元的に配列していた。アルミニウムナノ構造体部分の孔径は 6 n m であり、その平均中心間隔は 1 0 n m であった。また、断面を F E - S E M にて観察した所、長さは 1 0 n m であり、それぞれのアルミニウム柱状構造部分はお互いに独立していた。

#### 【 0 2 8 8 】

このようなシリコンとゲルマニウムの総量をアルミニウムとシリコンとゲルマニウムの全量に対して 3 3 a t o m i c % 含んだアルミニウムシリコンゲルマニウム構造体を濃硫酸 9 8 % 溶液中にて 1 時間浸し、アルミニウム柱状構造部分のみを選択的にエッチングして細孔を形成した。この結果、シリコンゲルマニウム多孔質体が作製された。

#### 【 0 2 8 9 】

次に、F E - S E M (電界放出走査型電子顕微鏡) にて、濃硫酸エッチングしたアルミニウムシリコンゲルマニウム構造体 (シリコンゲルマニウム多孔質体) を観察した。基板斜め上方向から見た表面の形状は図 2 4 のように、シリコンゲルマニウム領域 2 7 3 に囲まれた細孔 2 7 2 が二次元的に配列していた。細孔の孔径は 6 n m であり、その平均間隔は約 8 n m であった。また、断面を F E - S E M にて観察した所、長さは 1 0 n m であり、それぞれの細孔部分はシリコンゲルマニウム領域により隔たれており互いに独立していた。

#### 【 0 2 9 0 】

なお、X 線回折法で作製した試料を測定した所、シリコンゲルマニウムは非晶質であった。シリコンゲルマニウム領域中のシリコンとゲルマニウムとアルミニウムの全量に対するシリコンとゲルマニウムの総含有量は、約 9 0 a t o m i c % であった。

#### 【 0 2 9 1 】

上記の各実施例に示した様に、本発明は、非平衡状態で物質を形成する成膜法を用いて、アルミニウムを含む柱状の部材と該柱状の部材を取り囲むシリコンゲルマニウム領域とを有し、アルミニウムとシリコンとゲルマニウムの全量に対し



てシリコンとゲルマニウムの総量を 2 0 a t o m i c % 以上、7 0 a t o m i c % 以下含有するアルミニウムシリコンゲルマニウム構造体を形成し、アルミニウムシリコンゲルマニウム構造体中のアルミニウムを含む柱状の部材部分のみを選択的にエッチングすることにより、平均孔径が 2 0 n m 以下、平均間隔が 3 0 n m 以下のシリコンゲルマニウム領域により互いに分離された細孔を有するシリコンゲルマニウム多孔質体を形成できる。

#### 【 0 2 9 2 】

また、アルミニウムとシリコンとゲルマニウムの全量に対するシリコンゲルマニウム含有量を調整することで、細孔の大きさ、間隔の制御が可能であり、基板に対して垂直またはほぼ垂直な細孔を大面積に配置したシリコンゲルマニウム多孔質体を作製することが可能になる。

#### 【 0 2 9 3 】

また、本発明のシリコン、ゲルマニウムおよびシリコンゲルマニウム多孔質体の細孔に、伝導性材料を充填することで、量子効果を利用した単電子メモリ、単電子トランジスタなどとして応用することができる。さらに、細孔を有した半導体材料の特徴を生かして、熱電変換素子やペルチェ素子、ガスセンサーなどとしても使用できる。

#### 【 0 2 9 4 】

また、本発明は、シリコン、ゲルマニウムおよびシリコンゲルマニウム中の細孔をさまざまな形態で応用することを可能とするものであり、その応用範囲を著しく広げるものである。例えば、本発明のシリコン、ゲルマニウムおよびシリコンゲルマニウム多孔質体は、それ自体発光デバイス、光デバイス、マイクロデバイスなどの機能材料として使用可能である。また、多孔質体に磁性体を充填して磁気記録媒体として用いることもできる。さらなる新規なナノ構造体の母材、鋳型などとして用いることもできる。さらに、フィルター、エッチング用マスクなどとしても利用できる。

#### 【 0 2 9 5 】

##### 【発明の効果】

以上説明したように、本発明の多孔質体によれば、平均孔径が 2 0 n m 以下で



あり、平均間隔が 3 0 n m 以下であり、柱状形状でお互いに独立し、かつ膜面に対して垂直またはほぼ垂直である細孔が、シリコン領域で隔てられているシリコン多孔質体を提供することができる。

## 【 0 2 9 6 】

また、本発明の多孔質体によれば、平均孔径が 2 0 n m 以下であり、平均間隔が 3 0 n m 以下であり、柱状形状でお互いに独立し、かつ膜面に対して垂直またはほぼ垂直である細孔が、ゲルマニウム領域で隔てられているゲルマニウム多孔質体を提供することができる。

## 【 0 2 9 7 】

また、本発明の多孔質体によれば、平均孔径が 2 0 n m 以下であり、平均間隔が 3 0 n m 以下であり、柱状形状でお互いに独立し、かつ膜面に対して垂直またはほぼ垂直である細孔が、シリコンゲルマニウム領域で隔てられているシリコンゲルマニウム多孔質体を提供することができる。

## 【 0 2 9 8 】

さらに、本発明の多孔質体の製造方法によれば、上記のシリコン多孔質体を容易に製造することができる製造方法を提供することができる。

また、本発明の多孔質体の製造方法によれば、上記のゲルマニウム多孔質体を容易に製造することができる製造方法を提供することができる。

また、本発明の多孔質体の製造方法によれば、上記のシリコンゲルマニウム多孔質体を容易に製造することができる製造方法を提供することができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図 1】

本発明のシリコン多孔質体の一例を示す概略図である。

## 【図 2】

本発明のシリコン多孔質体の製造方法の一実施態様を示す工程図である。

## 【図 3】

本発明のシリコン多孔質体の製造方法の他の実施態様を示す工程図である。

## 【図 4】

本発明のシリコン多孔質体の製造方法の一例を示す説明図である。



【図 5】

本発明におけるアルミニウムシリコン構造体の成膜方法の一例を示す概略図である。

【図 6】

本発明のシリコン多孔質体の一例を示す概略図である。

【図 7】

本発明のシリコン多孔質体の他の例を示す概略図である。

【図 8】

本発明のシリコン多孔質体の他の例を示す概略図である。

【図 9】

本発明のゲルマニウム多孔質体の一例を示す概略図である。

【図 1 0】

本発明のゲルマニウム多孔質体の製造方法の一実施態様を示す工程図である。

【図 1 1】

本発明のゲルマニウム多孔質体の製造方法の他の実施態様を示す工程図である。

【図 1 2】

本発明のゲルマニウム多孔質体の製造方法の一例を示す説明図である。

【図 1 3】

本発明におけるアルミニウムゲルマニウム構造体の成膜方法の一例を示す概略図である。

【図 1 4】

本発明のゲルマニウム多孔質体の一例を示す概略図である。

【図 1 5】

本発明のゲルマニウム多孔質体の他の例を示す概略図である。

【図 1 6】

本発明のゲルマニウム多孔質体の他の例を示す概略図である。

【図 1 7】

本発明のシリコンゲルマニウム多孔質体の一例を示す概略図である。



【図 1 8】

本発明のシリコンゲルマニウム多孔質体の製造方法の一実施態様を示す工程図である。

【図 1 9】

本発明のシリコンゲルマニウム多孔質体の製造方法の他の実施態様を示す工程図である。

【図 2 0】

本発明のシリコンゲルマニウム多孔質体の製造方法の一例を示す説明図である。

【図 2 1】

本発明におけるアルミニウムシリコンゲルマニウム構造体の成膜方法の一例を示す概略図である。

【図 2 2】

本発明のシリコンゲルマニウム多孔質体の一例を示す概略図である。

【図 2 3】

本発明のシリコンゲルマニウム多孔質体の他の例を示す概略図である。

【図 2 4】

本発明のシリコンゲルマニウム多孔質体の他の例を示す概略図である。

【図 2 5】

シリコンを陽極化成した多孔質シリコンの一例を示す図である。

【符号の説明】

- 1、2 6、3 2、4 2、7 2 細孔
- 2、2 4、3 3、4 3、7 3 シリコン領域
- 3、2 2、3 1、4 1、7 1 基板
- 1 1 基板
- 1 2 スパッタリングターゲット
- 1 3 シリコンチップ
- 1 4 A r プラズマ
- 2 1 アルミニウムを含む柱状の部材



2 3 アルミニウムシリコン構造体

2 5 シリコン多孔質体

2 7 拡大した細孔

6 1 細孔

6 2 シリコン

1 0 1、1 2 6、1 3 2、1 4 2、1 7 2 細孔

1 0 2、1 2 4、1 3 3、1 4 3、1 7 3 ゲルマニウム領域

1 0 3、1 1 1、1 2 2、1 3 1、1 4 1、1 7 1 基板

1 1 2 スパッタリングターゲット

1 1 3 ゲルマニウムチップ

1 2 1 アルミニウムを含む柱状の部材

1 2 3 アルミニウムゲルマニウム構造体

1 2 5 ゲルマニウム多孔質体

1 2 7 拡大した細孔

2 0 1、2 2 6、2 3 2、2 4 2、2 7 2 細孔

2 0 2、2 2 4、2 3 3、2 4 3、2 7 3 シリコンゲルマニウム領域

2 0 3、2 1 1、2 2 2、2 3 1、2 4 1、2 7 1 基板

2 1 2 スパッタリングターゲット

2 1 3 シリコンチップあるいはゲルマニウムチップ

2 2 1 アルミニウムを含む柱状の部材

2 2 3 アルミニウムシリコンゲルマニウム構造体

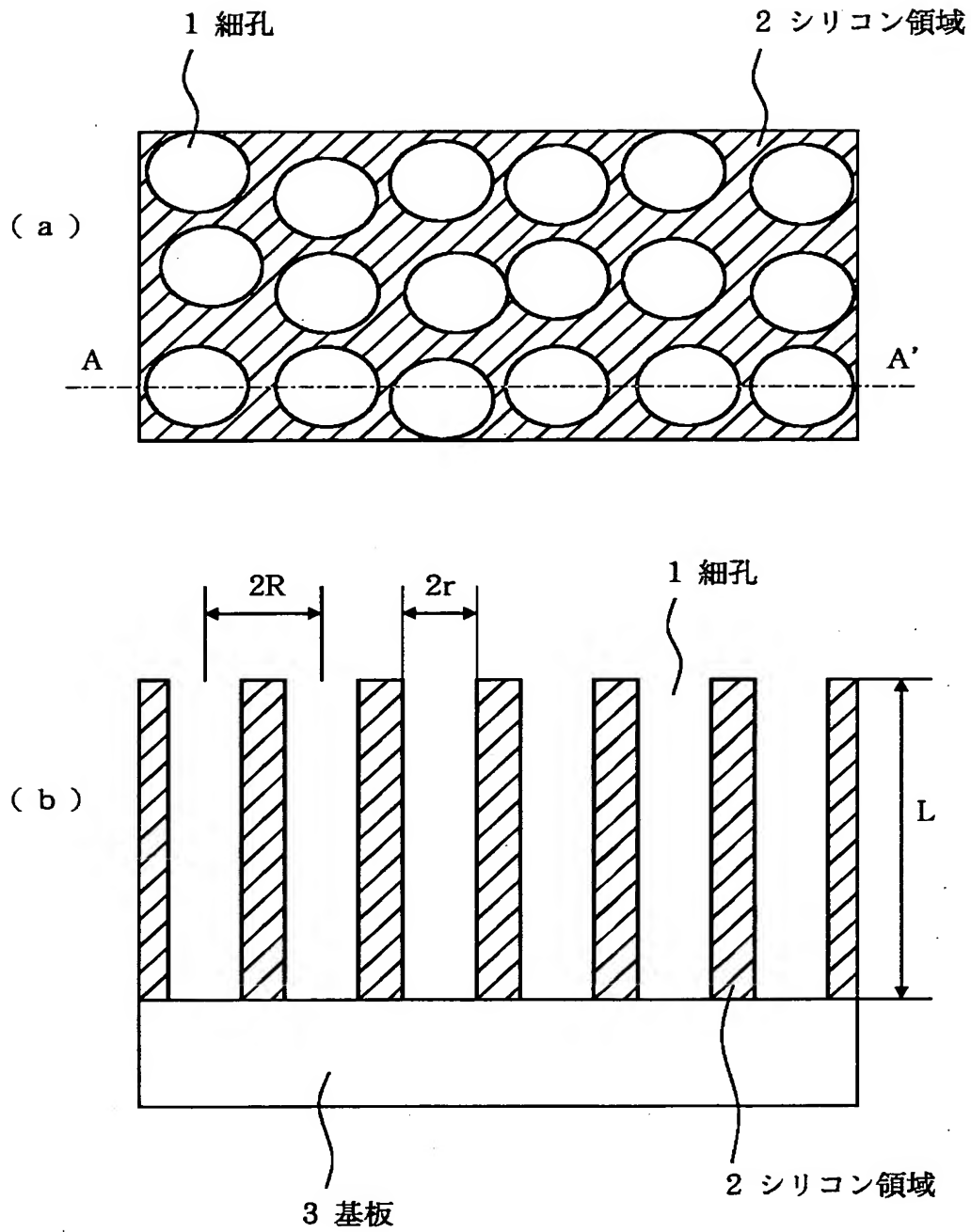
2 2 5 シリコンゲルマニウム多孔質体

2 2 7 拡大した細孔



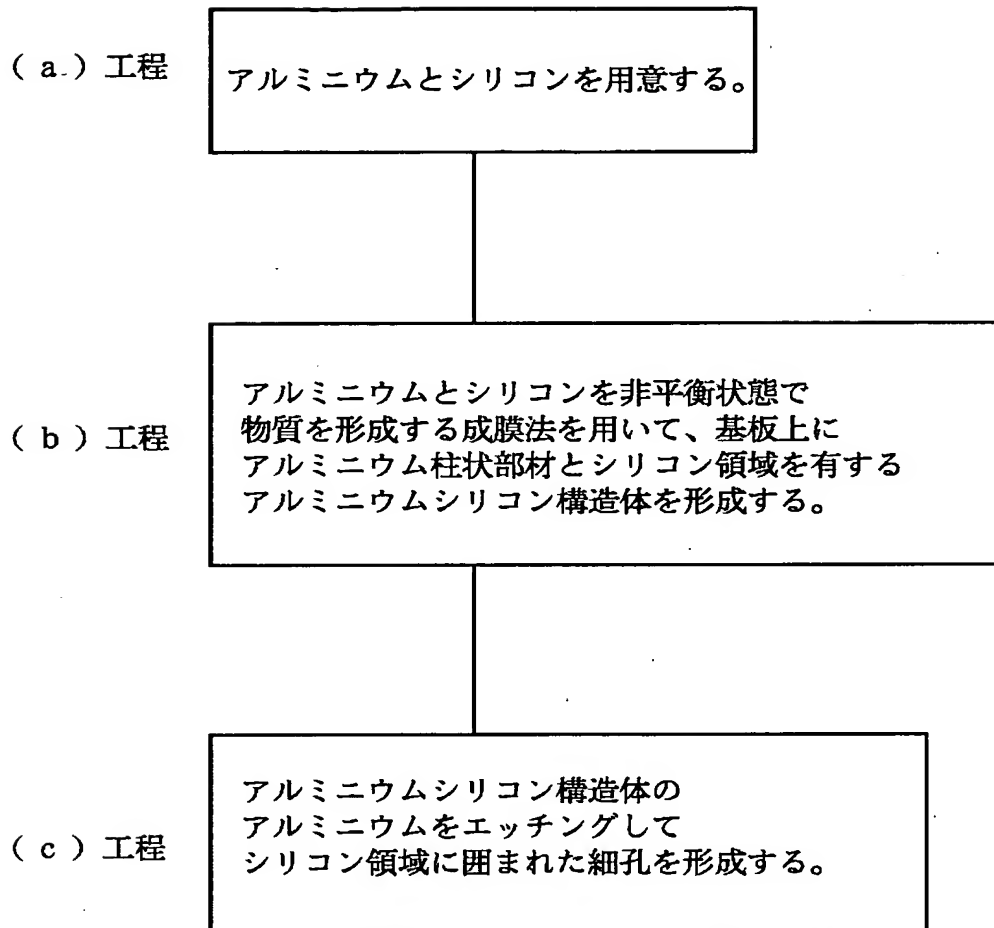
【書類名】 図面

【図 1】



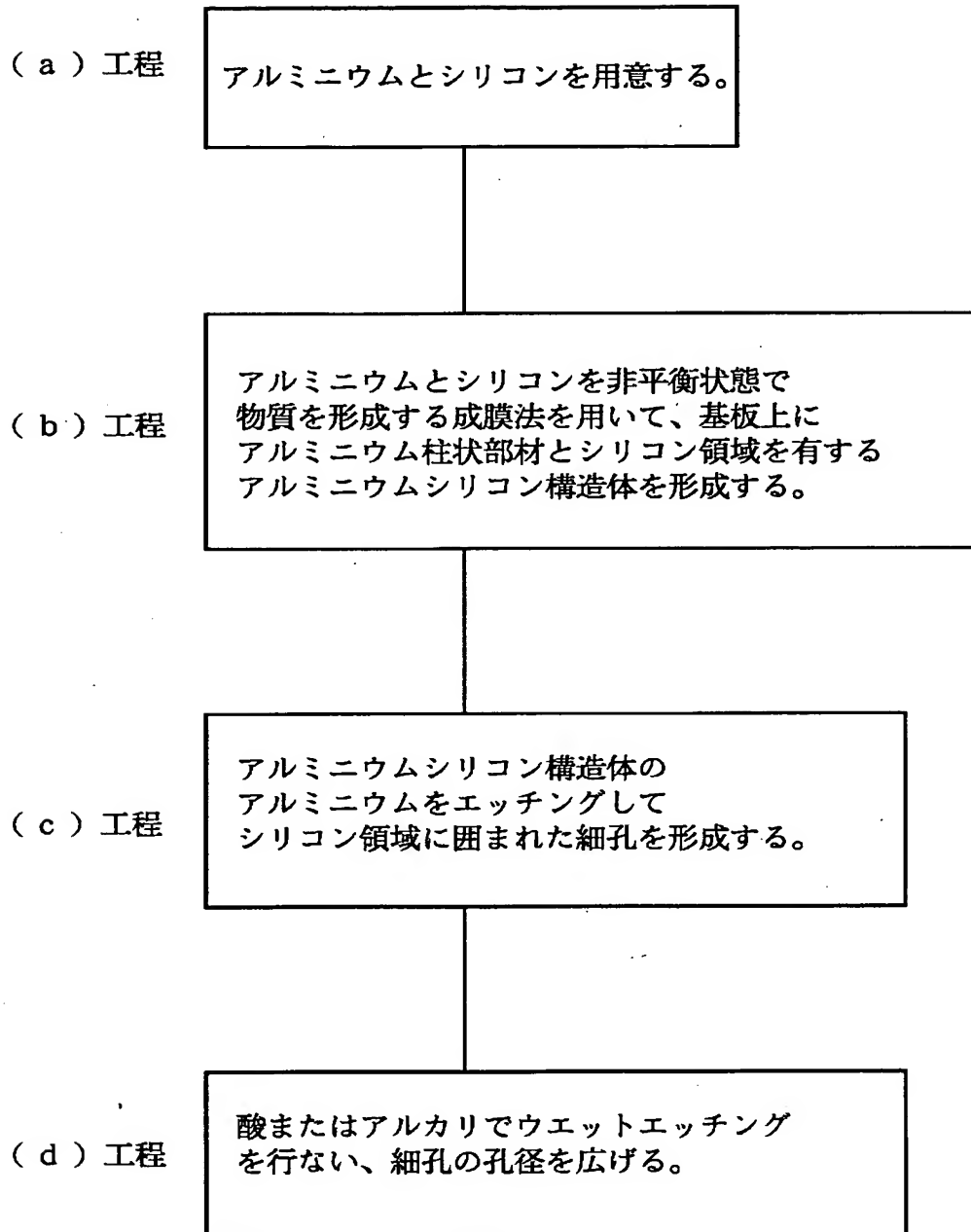


【図 2】





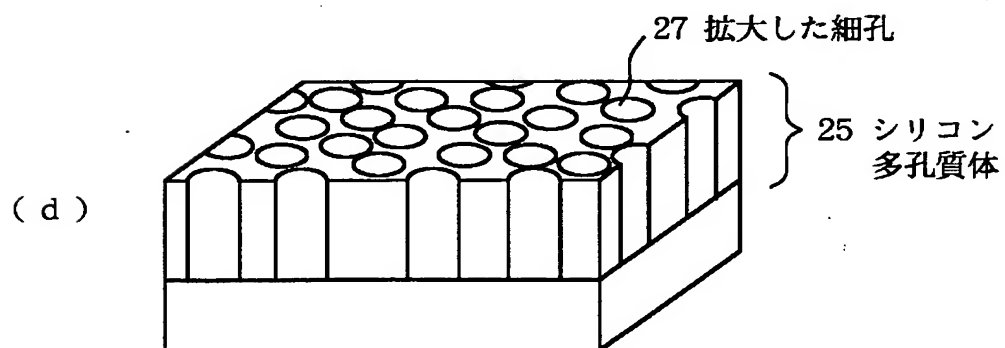
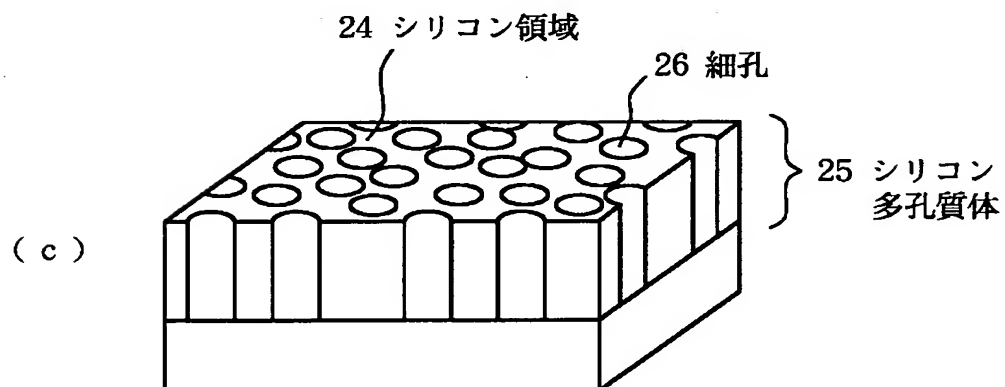
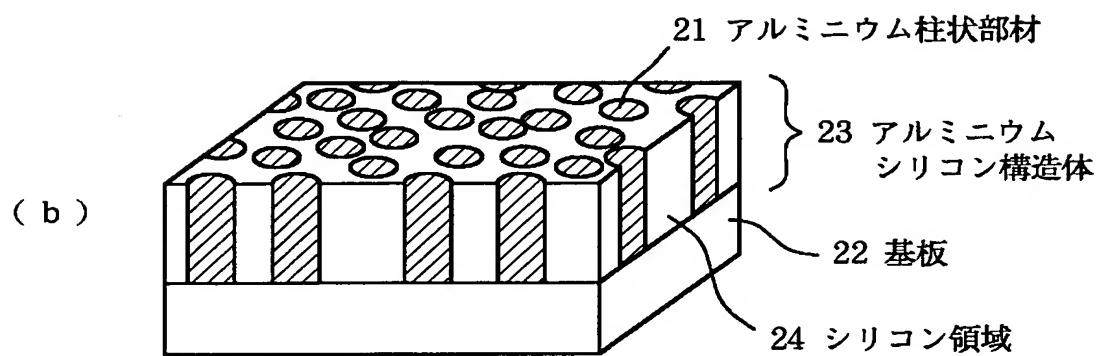
【図 3】





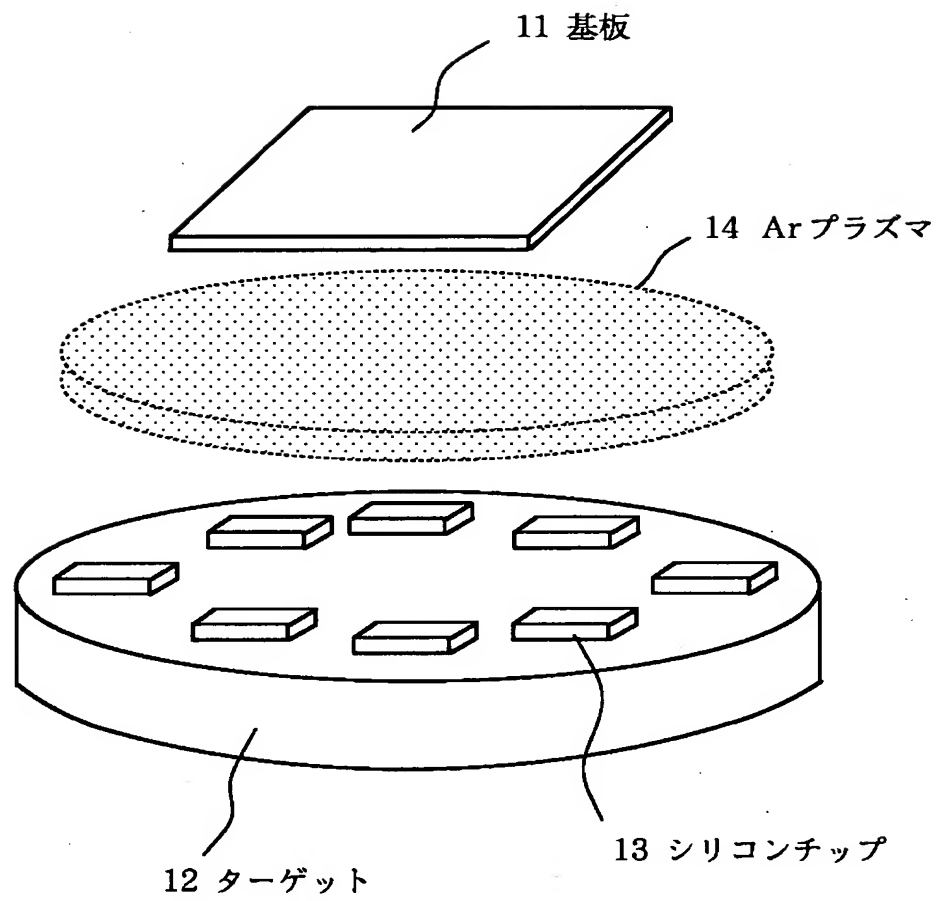
【図 4】

( a ) アルミニウムとシリコンを用意する工程



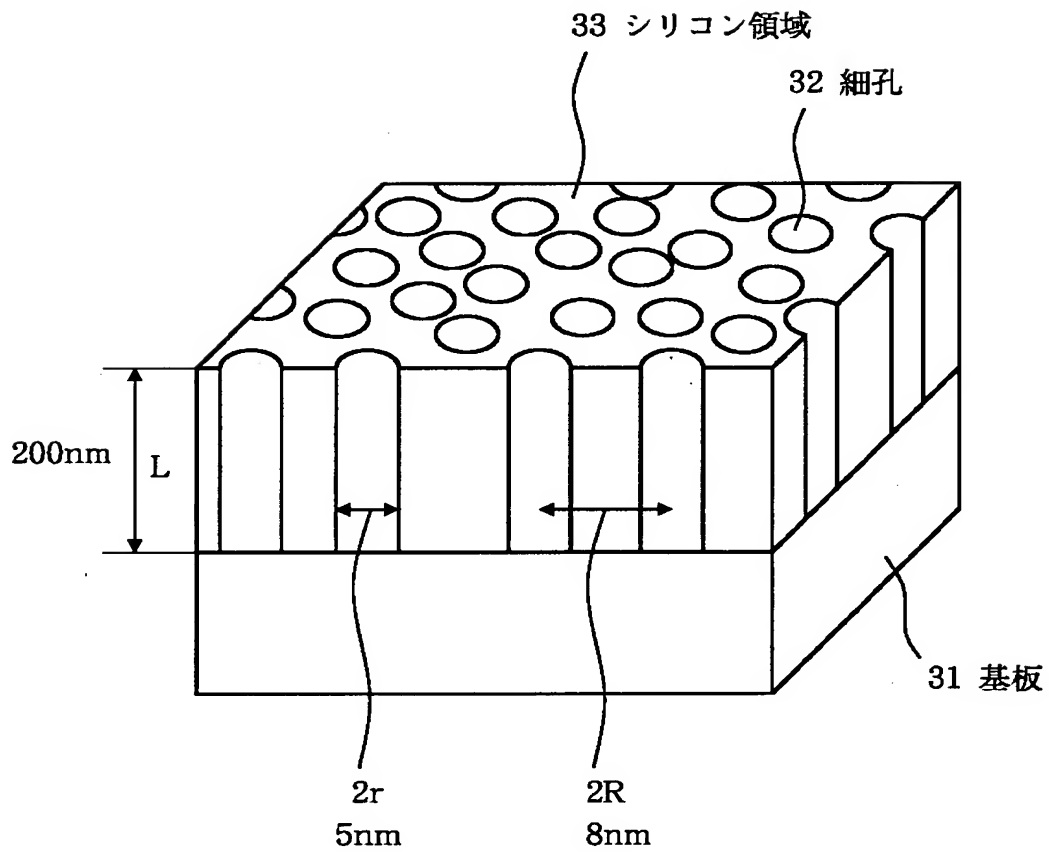


【図5】



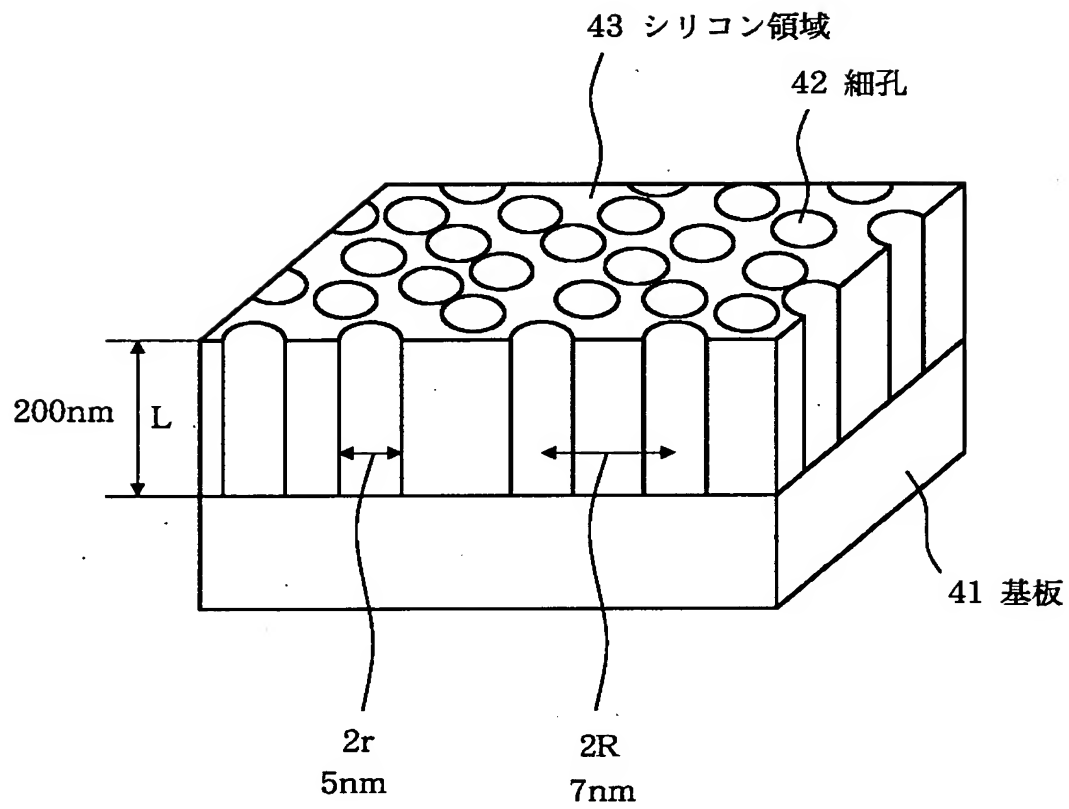


【図 6】



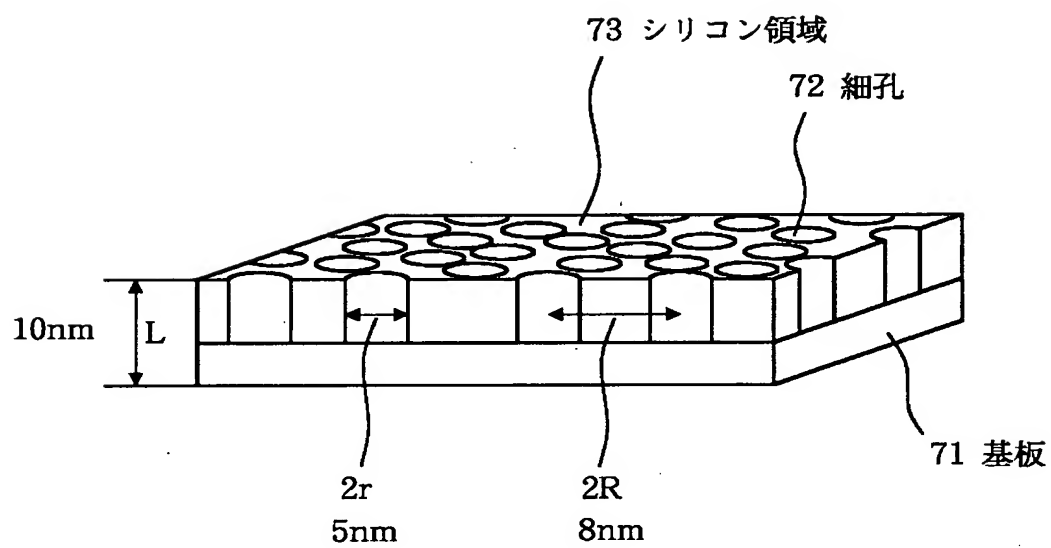


【図 7】



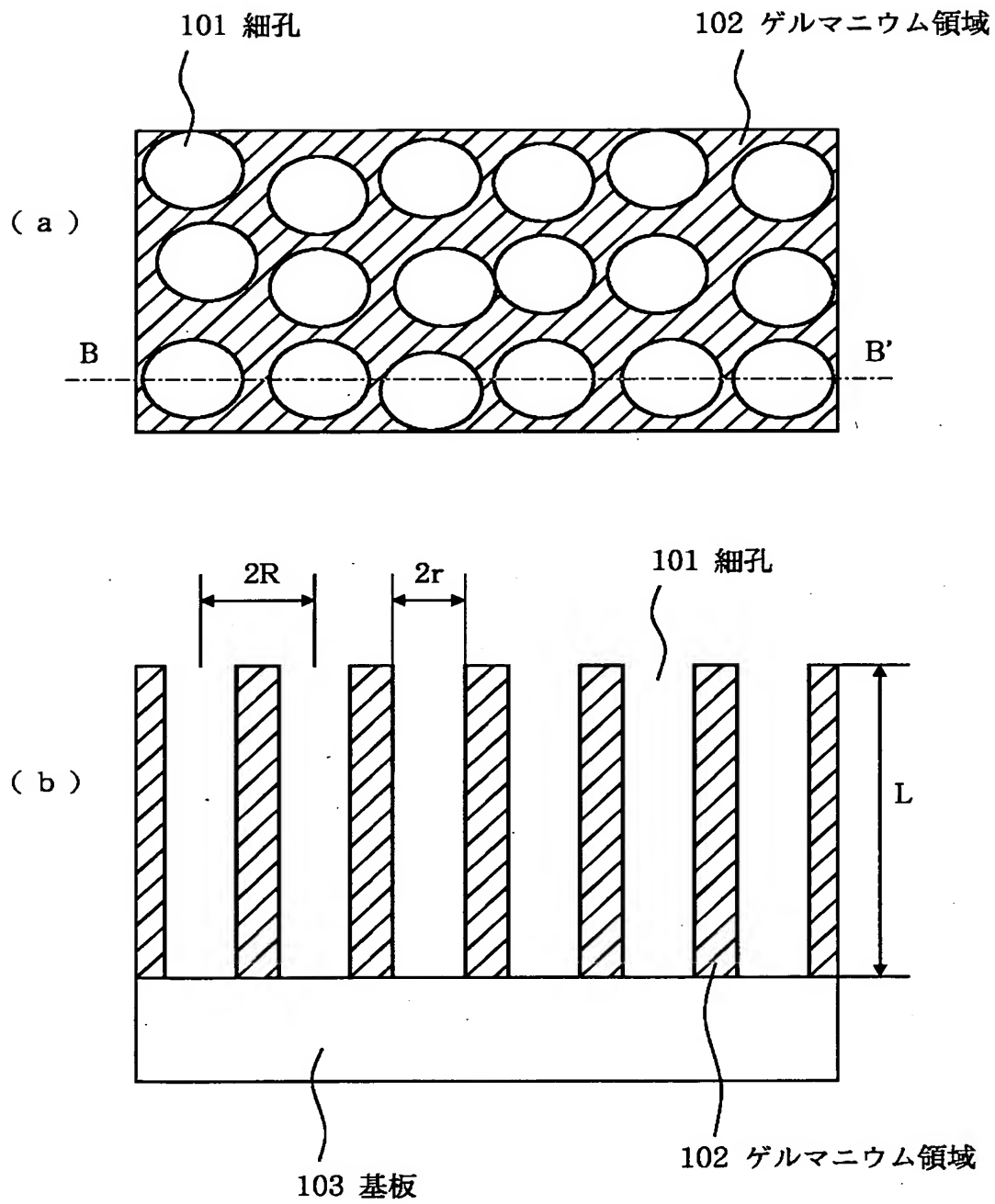


【図 8】



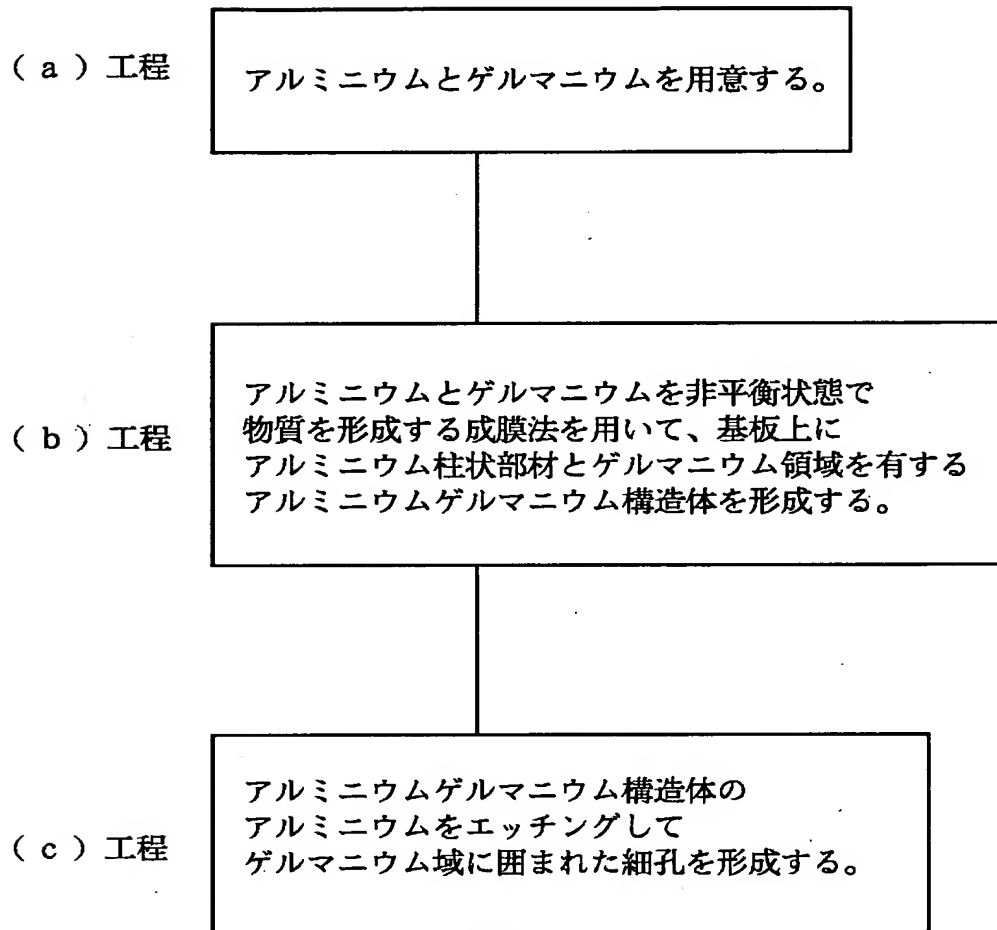


【図 9】



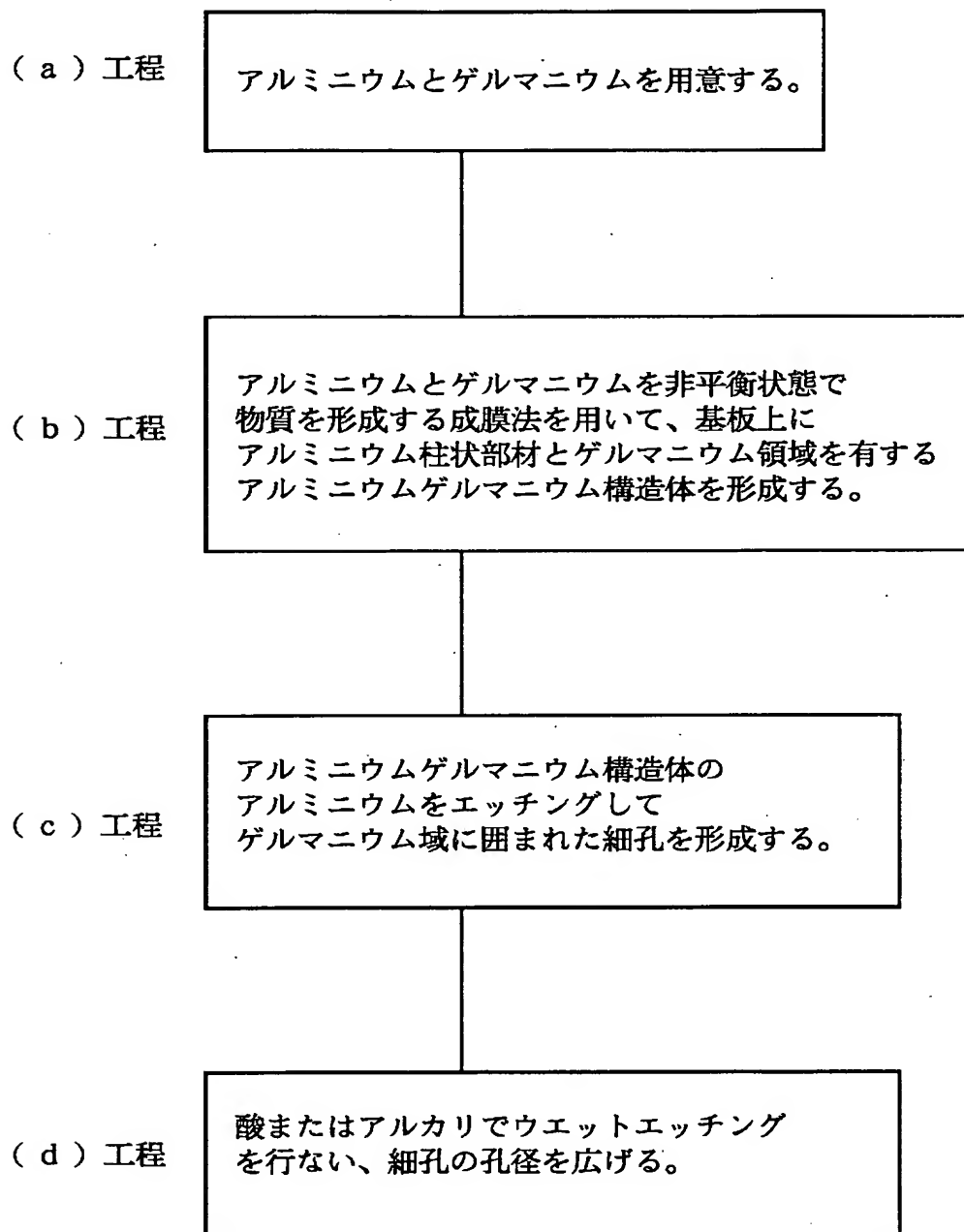


【図 1 0】





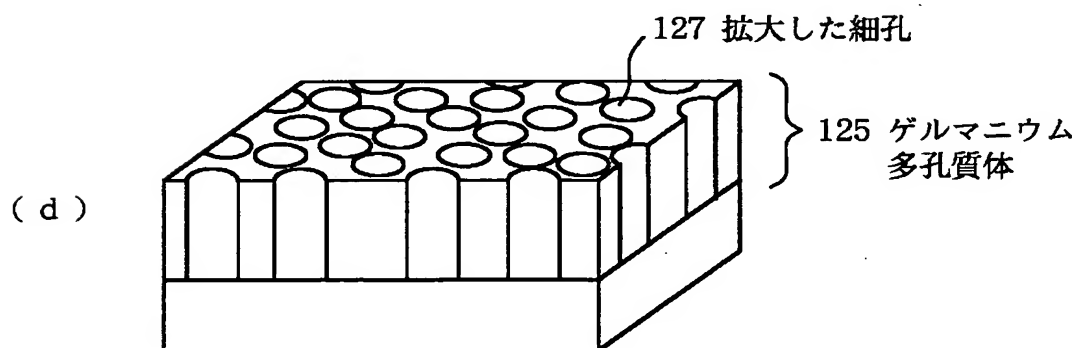
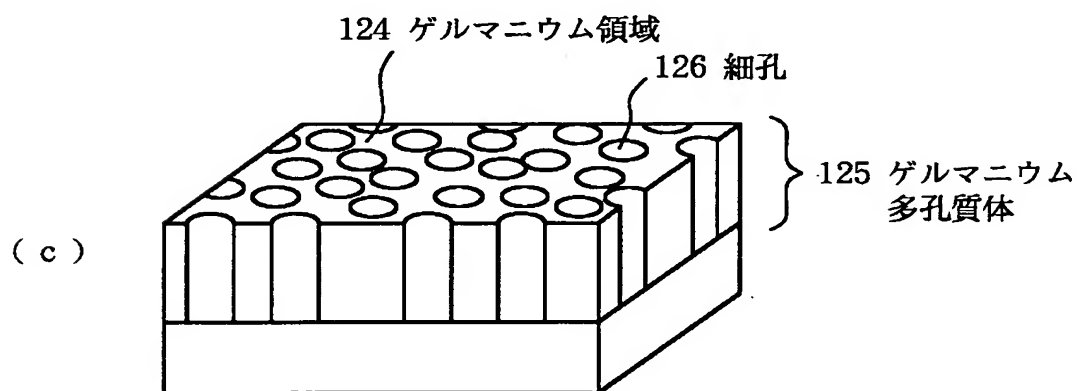
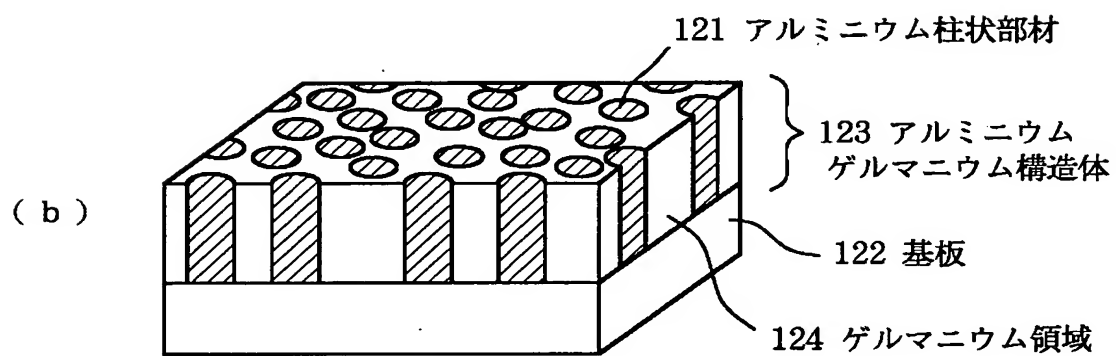
【図 1 1】





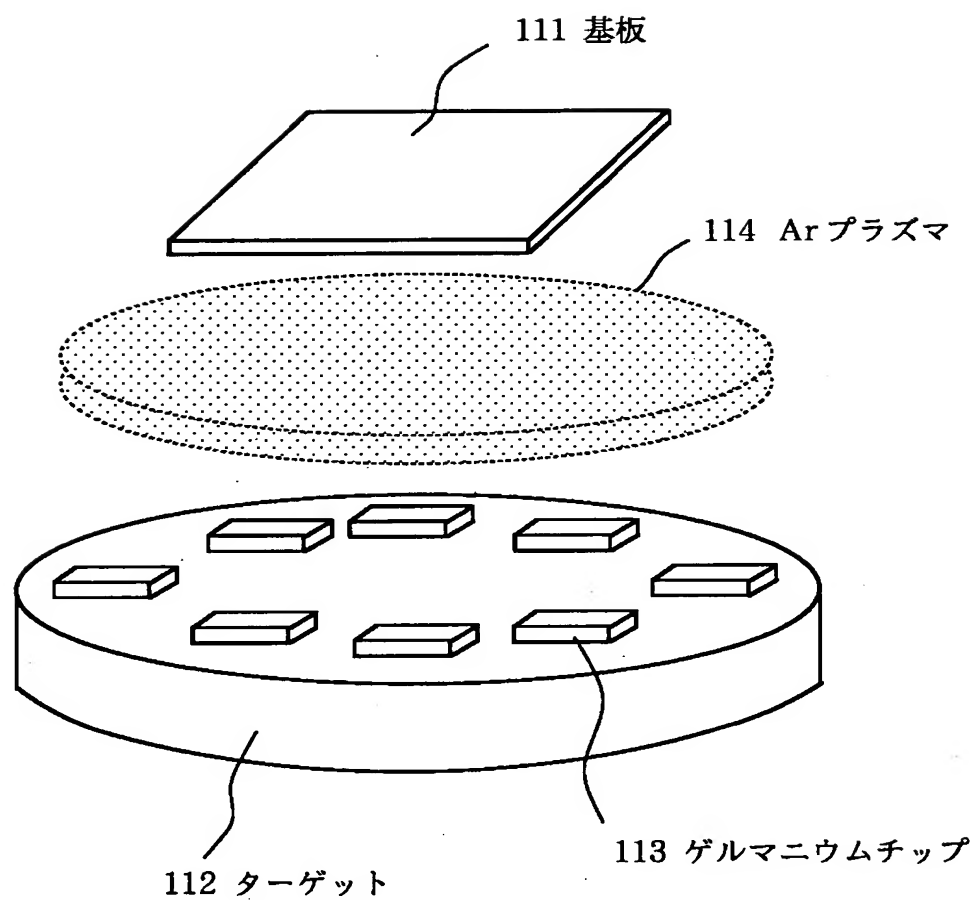
【図 12】

(a) アルミニウムとゲルマニウムを用意する工程



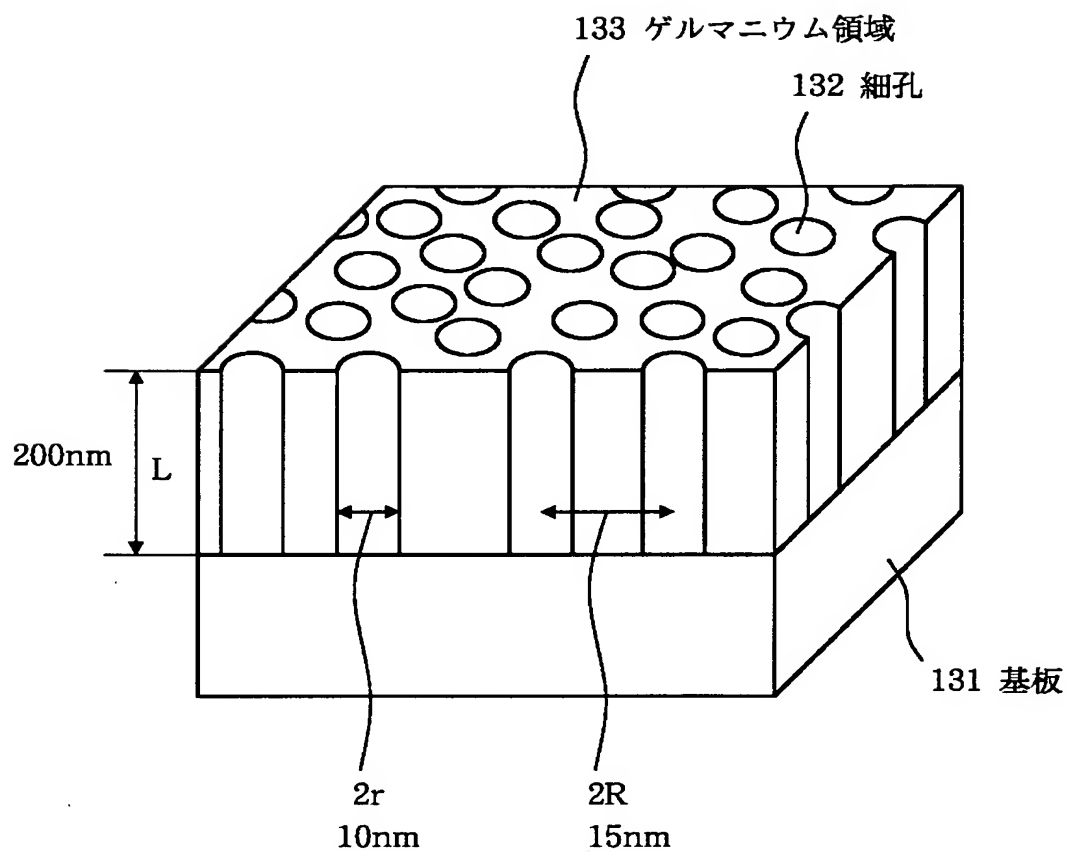


【図13】



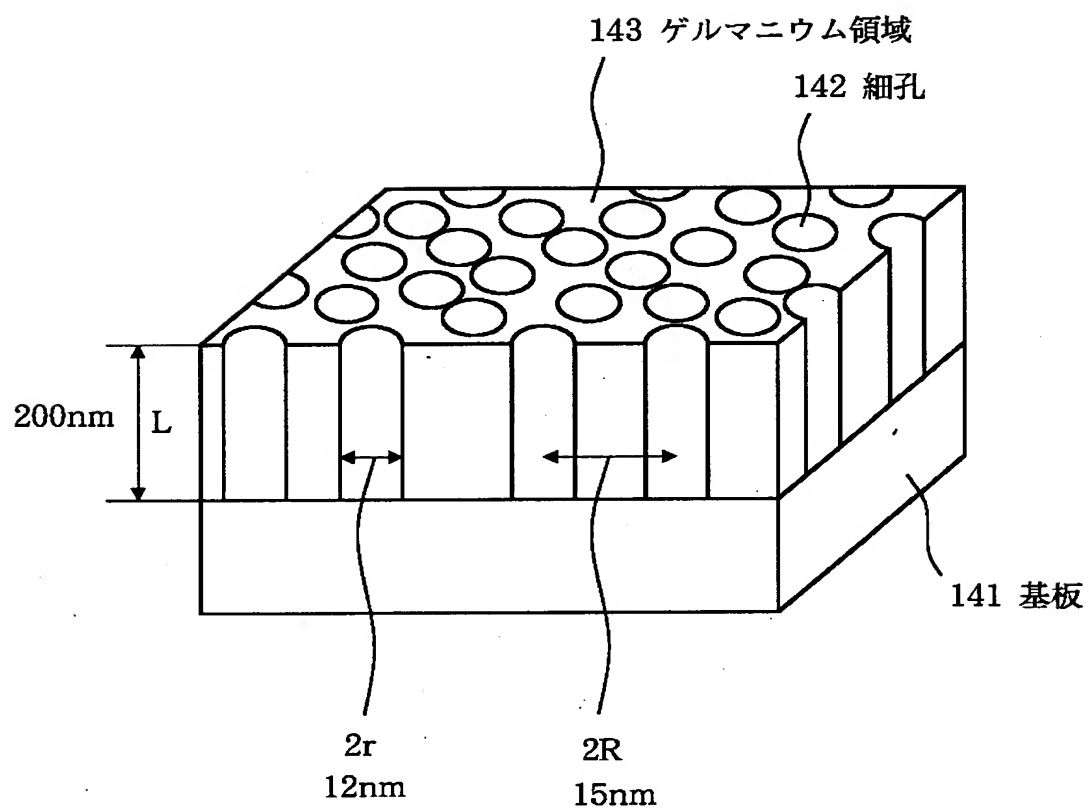


【図 1 4】



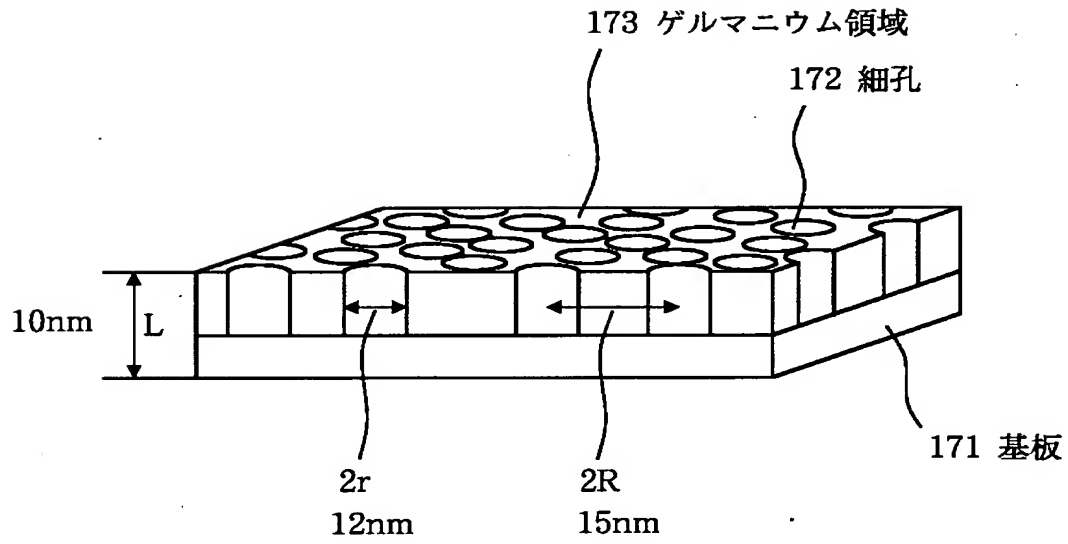


【図 1 5】



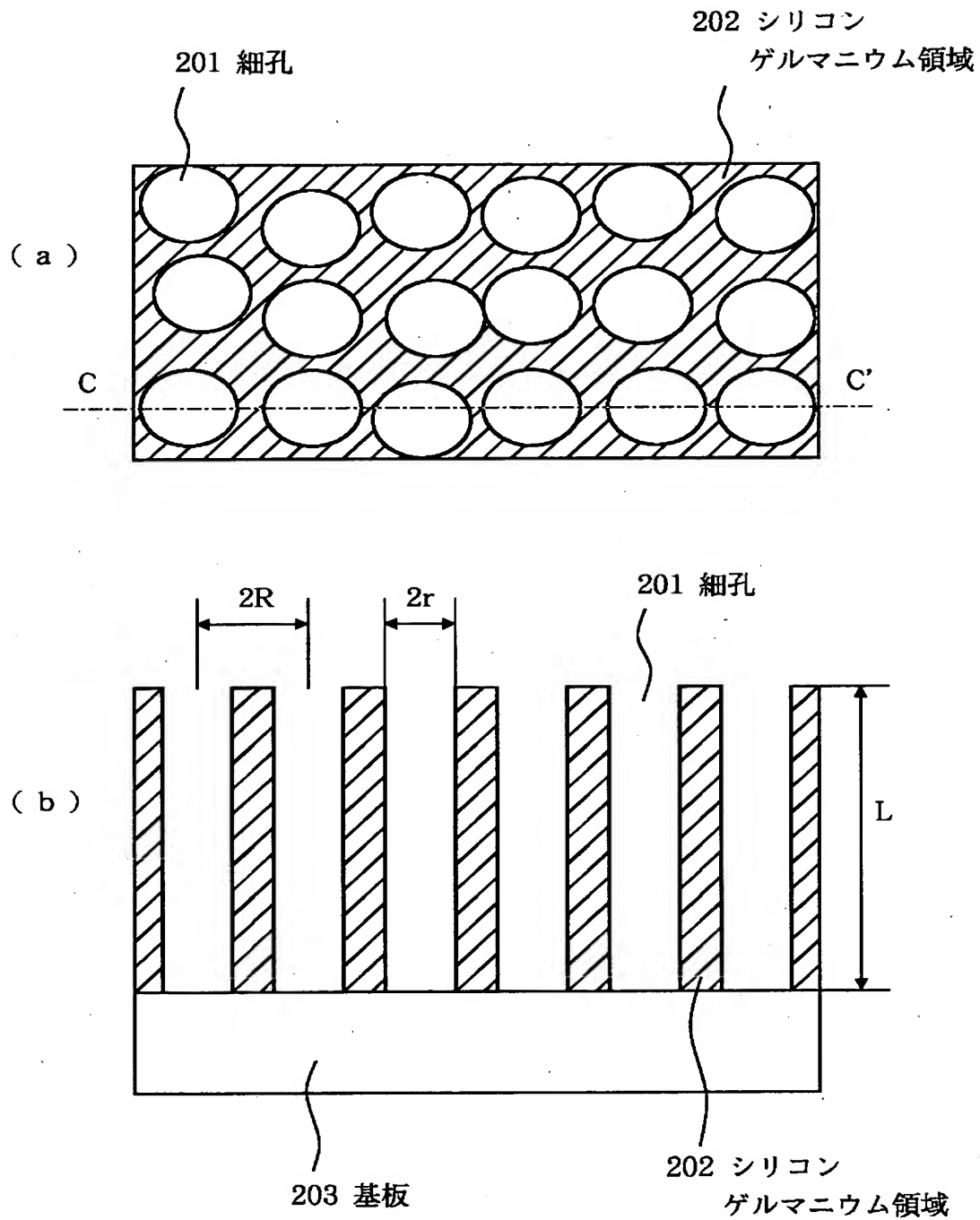


【図 1 6】





【図 1 7】





【図 1 8】

( a ) 工程

アルミニウムとシリコンとゲルマニウムを用意する。

( b ) 工程

アルミニウムとシリコンとゲルマニウムを  
非平衡状態で物質を形成する成膜法を用いて、  
基板上にアルミニウム柱状部材と  
シリコンゲルマニウム領域を有する  
アルミニウムシリコンゲルマニウム構造体  
を形成する。

( c ) 工程

アルミニウムシリコンゲルマニウム構造体の  
アルミニウムをエッチングして  
シリコンゲルマニウム領域に囲まれた細孔  
を形成する。



【図19】

(a) 工程

アルミニウムとシリコンとゲルマニウムを用意する。

(b) 工程

アルミニウムとシリコンとゲルマニウムを  
非平衡状態で物質を形成する成膜法を用いて、  
基板上にアルミニウム柱状部材と  
シリコンゲルマニウム領域を有する  
アルミニウムシリコンゲルマニウム構造体  
を形成する。

(c) 工程

アルミニウムシリコンゲルマニウム構造体の  
アルミニウムをエッチングして  
シリコンゲルマニウム領域に囲まれた細孔  
を形成する。

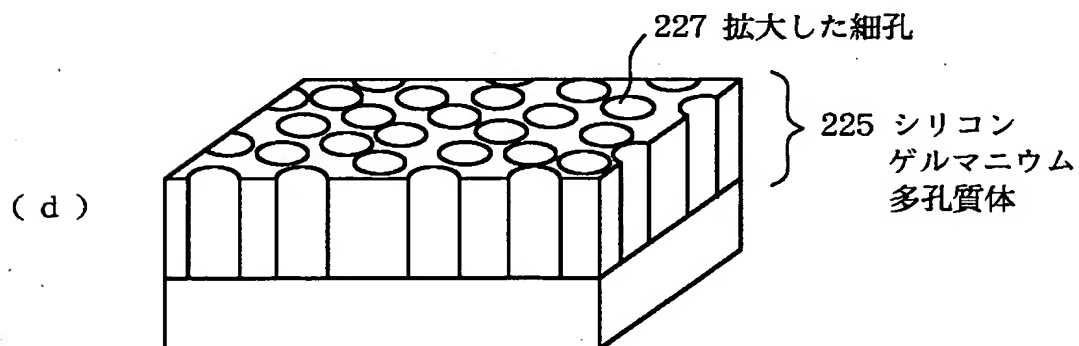
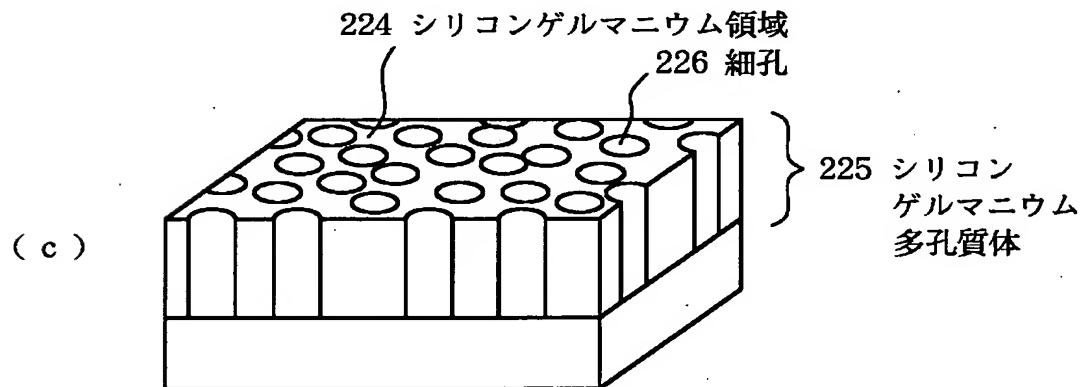
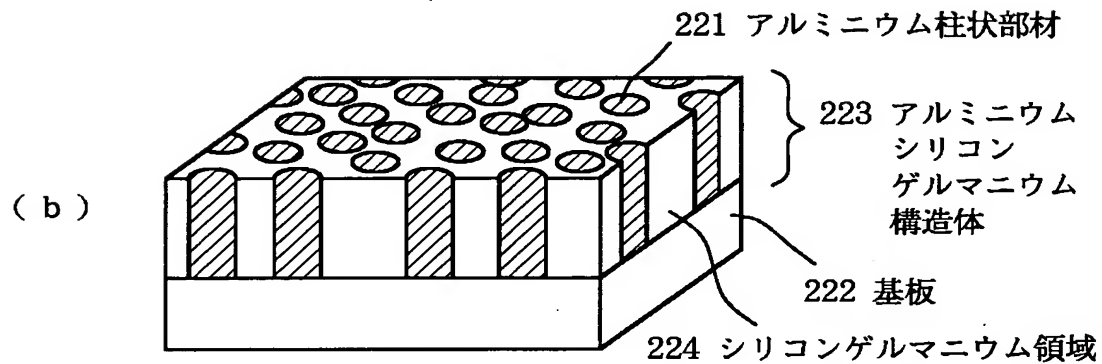
(d) 工程

酸またはアルカリでウェットエッチング  
を行ない、細孔の孔径を広げる。



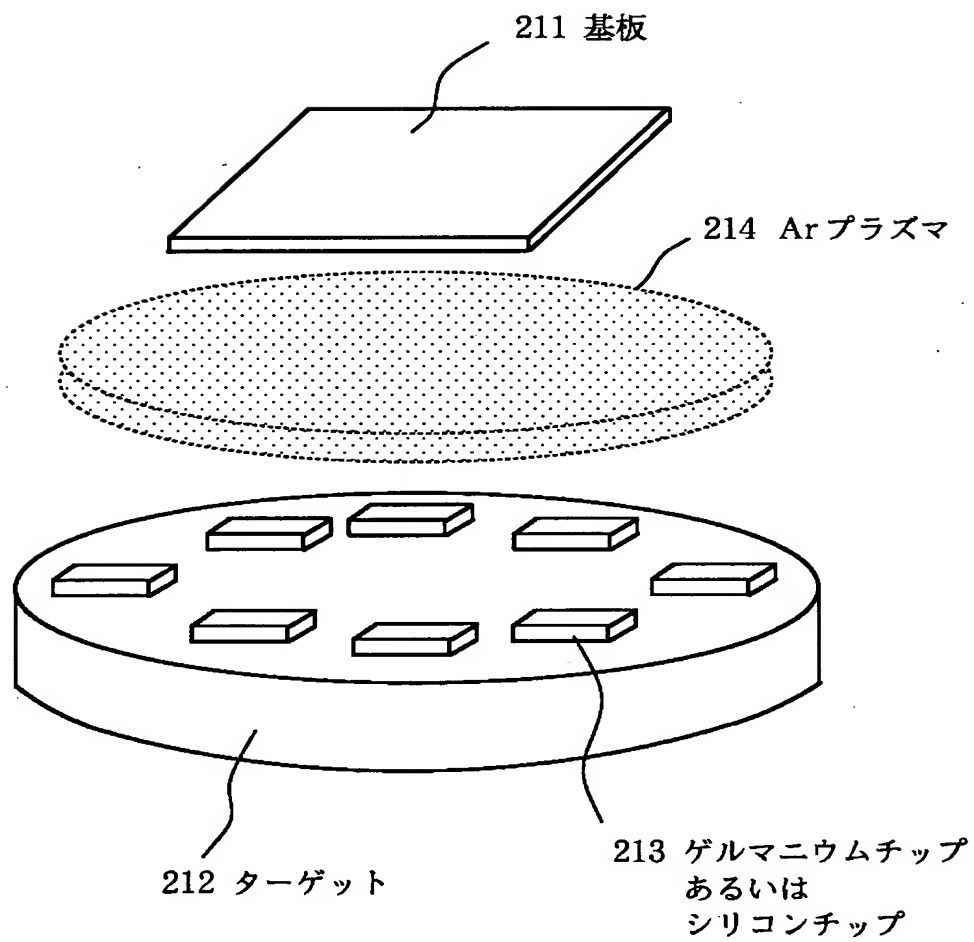
【図 2 0】

( a ) アルミニウムとシリコンとゲルマニウムを用意する工程



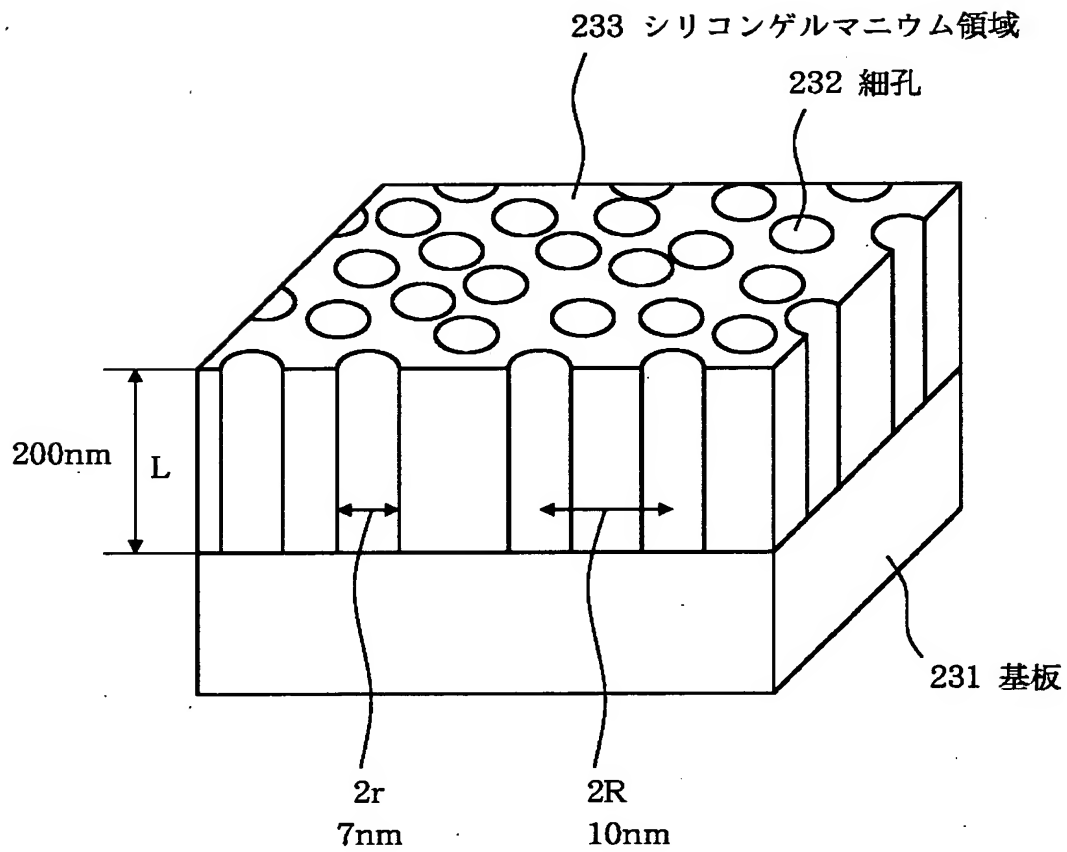


【図 21】



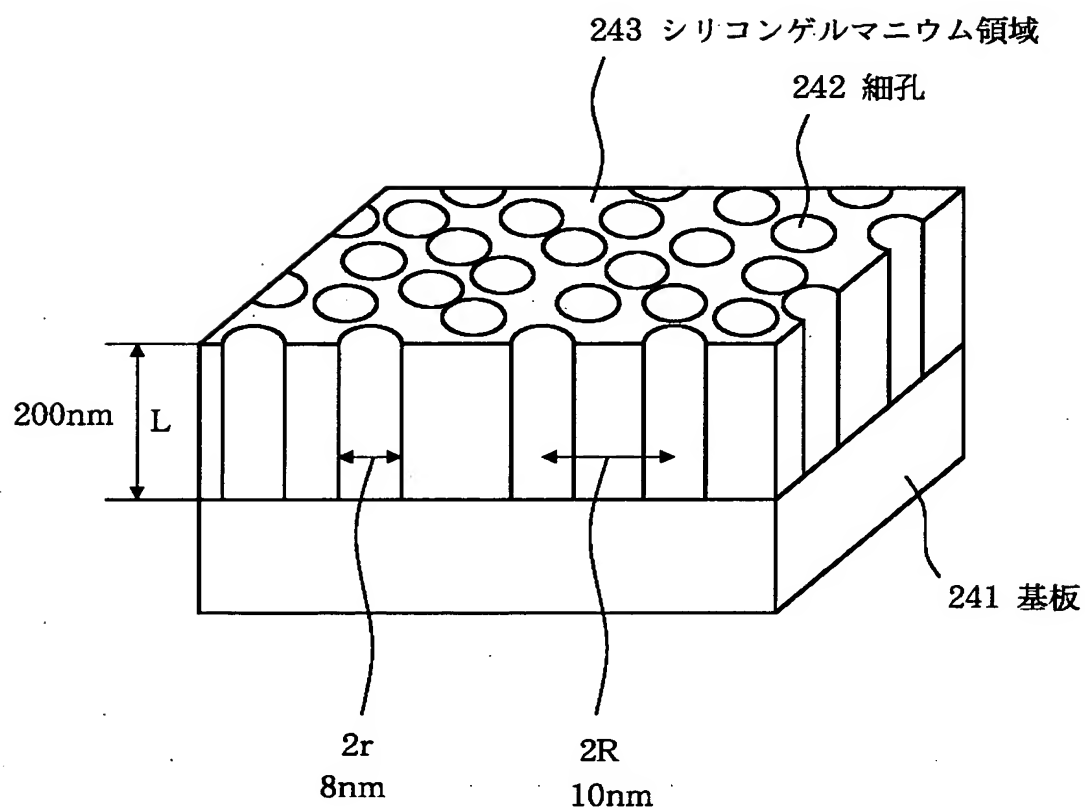


【図 2 2】



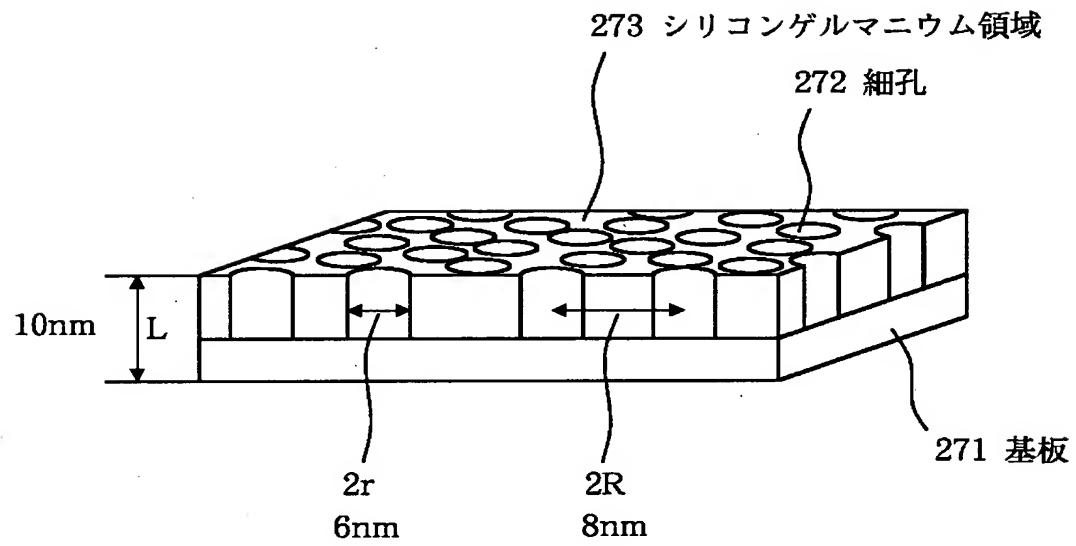


【図 2 3】



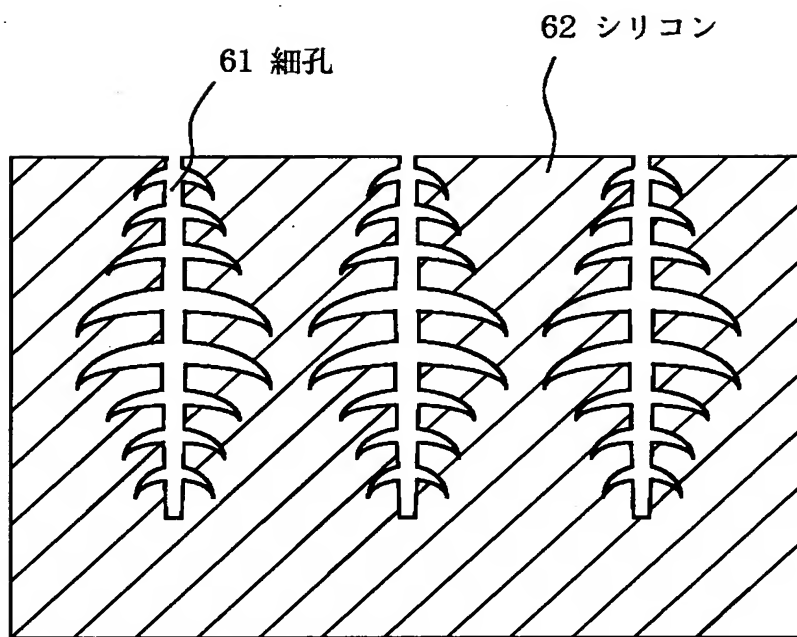


【図 2 4】





【図 2 5】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 発光デバイス、光デバイス、マイクロデバイスなどの機能材料として、利用可能な細孔を有するシリコン多孔質体を提供する。

【解決手段】 柱状形状の細孔 1 とシリコンを主成分とするシリコン領域 2 を有する膜状のシリコン多孔質体であって、前記細孔 1 が膜面に対して垂直またはほぼ垂直に設けられ、細孔の平均孔径が 2 0 n m 以下で、平均間隔が 3 0 n m 以下で、細孔の長さとの孔径の比であるアスペクト比（長さ／孔径）が 0 . 1 ～ 1 0 0 0 0 であり、かつ前記細孔 1 が前記シリコンを主成分とするシリコン領域 2 で隔てられているシリコン多孔質体。

【選択図】 図 1



認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 3 6 3 1 6 4
受付番号	5 0 2 0 1 8 9 6 9 3 6
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 4 年 1 2 月 1 8 日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000001007
【住所又は居所】	東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号
【氏名又は名称】	キヤノン株式会社

【代理人】

【識別番号】	100069017
【住所又は居所】	東京都豊島区北大塚 2 丁目 1 1 番 5 号 平和堂ビ ル 4 0 3 号室 渡辺特許事務所
【氏名又は名称】	渡辺 徳廣



出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001007]

1. 変更年月日 1990年 8月30日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都大田区下丸子3丁目30番2号

氏 名 キヤノン株式会社